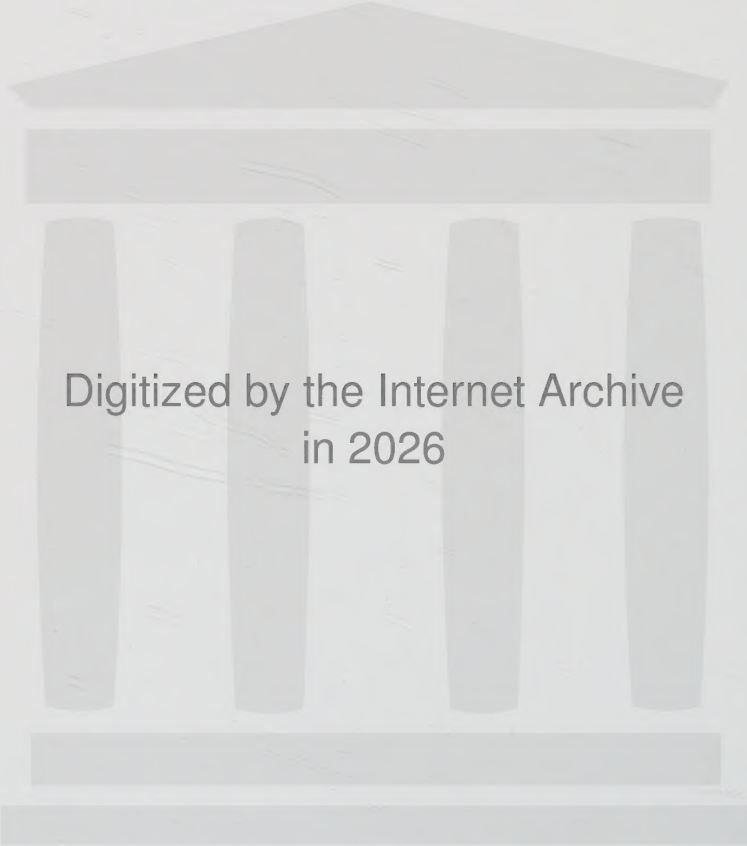


Untersuchung einiger Adsorptionsreaktionen an Titandioxid- und Zinkoxidoberflächen

1979

Bernd Bäss



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554612_0025

UNTERSUCHUNG EINIGER ADSORPTIONSREAKTIONEN
AN TITANDIOXID- UND ZINKOXIDOBERFLÄCHEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität, München



vorgelegt von

Bernd Bäss

- München 1978 -

1. Berichterstatter: Professor Dr. H.-P. Boehm
2. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiss
Tag der mündlichen Prüfung: 15. 01. 1979



Diese Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Professor Dr. H.-P. Boehm in der Zeit von April 1974 bis Juni 1978 ausgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H.-P. Boehm danke ich herzlich für die wissenschaftliche und persönliche Förderung sowie die finanzielle Unterstützung.

Weiterhin danke ich Herrn H. Schoppet für die Unterstützung bei der praktischen Durchführung dieser Arbeit, sowie den Herren M. Amin, J. Segner und E. Wendler für wertvolle Beiträge und allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die kameradschaftliche Zusammenarbeit.

Richter sagte einmal zu mir: Die Ärzte sollten nicht sagen: Den habe ich geheilt, sondern: Der ist mir nicht gestorben. So könnte man auch in der Physik sagen: Ich habe davon Ursachen angegeben, wovon man am Ende die Absurdität nicht zeigen kann, anstatt zu sagen, ich habe erklärt.

Georg Christoph Lichtenberg

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. EINFÜHRUNG

1.	Adsorption	1
2.	Titandioxid	3
3.	Zinkoxid	7
4.	Überblick über bisherige Arbeiten	9
5.	Problemstellung	16
6.	Ausgangsmaterial und verwendete Geräte	18

B. UNTERSUCHUNGEN AN TITANDIOXID

1.	Reaktion mit Phosphat	21
1.1.	Experimentelles zur Adsorption über die Gasphase	21
1.2.	Bestimmung des Phosphatgehaltes	23
1.2.1.	Acidimetrische Bestimmung	23
1.2.2.	Spektralphotometrische Bestimmung	26
1.2.3.	Bestimmung des Chloridgehaltes	29
1.3.	Untersuchung des Mechanismus	30
1.3.1.	Verfahren und Apparatur	32
1.3.2.	Ergebnisse	34
1.4.	Isoelektrischer Punkt des phosphatbelegten TiO_2	34
1.4.1.	Theorie	34
1.4.2.	Durchführung	36
1.4.3.	Ergebnisse	37
1.5.	Zusammenfassung und Diskussion	40
2.	Reaktion mit Vanadat	43
2.1.	Adsorption aus wäßrigen Ammoniumvanadat-lösungen	43
2.1.1.	Einleitung	43
2.1.2.	Vanadat (V) in wäßriger Lösung	44
2.1.3.	Experimentelles	48

	Seite
2.1.4.	Adsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert 50
2.1.5.	Desorptionsverhalten einer vanadatbelegten Probe 54
2.1.6.	Adsorption in Abhängigkeit von der Konzentration (Adsorptionsisotherme) 54
2.1.6.1.	Durchführung der Adsorption 54
2.1.6.2.	Ergebnisse 55
2.1.7.	Adsorption in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit 57
2.1.8.	Zusammenfassung und Diskussion 60
2.2.	Adsorption von Vanadat über die Gasphase 65
2.2.1.	Experimentelles 65
2.2.1.1.	Adsorption 65
2.2.1.2.	Desorption 65
2.2.1.3.	Bestimmung der adsorbierten Vanadatmenge 66
2.2.1.4.	Bestimmung des Chloridgehaltes 69
2.2.2.	Ergebnisse 69
2.3.	Isoelektrischer Punkt des vanadatbelegten TiO_2 70
2.4.	Photoelektronenspektren von V(V)- und V(IV)-belegtem TiO_2 73
2.4.1.	Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie 73
2.4.2.	Ausführung und Auswertung der Messungen 74
2.4.3.	Verwendete Proben und besondere Problematik 75
2.4.4.	Ergebnisse und Interpretation 76
2.5.	Photochemische Aktivität vanadatbelegter Proben 83
2.6.	Zusammenfassung der Vanadatadsorption über die Gasphase 87
3.	Reaktion mit Wasserstoffperoxid 89
3.1.	Einführung 89
3.2.	Darstellung der Proben 89
3.3.	Ergebnisse der thermischen Zersetzungen 90

	Seite
3.4.	Bestimmung der Reduktionsäquivalente 95
3.5.	Desorptionsverhalten H_2O_2 -behandelter Proben 96
3.6.	Diskussion 100
4.	Reaktion mit Sauerstoff 102
4.1.	Vorbehandlung des Titandioxids 102
4.2.	Reinheit des Sauerstoffs 106
4.3.	Ergebnisse 106
4.3.1.	Adsorptionsversuche an der Massenspektrometer-Apparatur 106
4.3.2.	Weitere Ergebnisse zur Reoxidation des blauen TiO_2 112
4.3.3.	Thermische Zersetzungen 116
4.3.3.1.	Zersetzung von $\text{TiO}_2(\text{u})$ und $\text{TiO}_2(\text{P})$ in isothermen Schritten 116
4.3.3.2.	Zersetzung sauerstoffbehandelter Proben 119
4.3.3.3.	Zersetzung von $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ 125
4.3.4.	Oxidationsäquivalente von $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ 128
4.4.	Diskussion 129
5.	Reaktion mit Ozon 132
5.1.	Durchführung der Ozonisierung 132
5.2.	Thermische Zersetzung ozonisierter Proben 133
5.2.1.	Ergebnisse mit der TÖPLER-Apparatur 133
5.2.2.	Massenspektrometrische Analysen 136
5.3.	Oxidierende Eigenschaften ozonisierter Proben 139
5.3.1.	Oxidation von Ethanol 139
5.3.1.1.	Nachweismethoden 139
5.3.1.2.	Ergebnisse 141
5.3.1.3.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen 145
5.3.2.	Oxidation von Aceton 146
5.3.3.	Jodometrische Bestimmung der oxidierenden Spezies 147

	Seite
5.3.4.	Nachweis eines adsorbierten Ozonids 149
5.4.	Schlußbetrachtung zur Adsorption von Ozon auf TiO_2 151
6.	Reaktion mit Ethan und Ethen 153
6.1.	Experimentelles 153
6.2.	Ergebnisse und Diskussion 154
C.	<u>UNTERSUCHUNGEN AN ZINKOXID</u> 159
1.	Charakterisierung der Zinkoxide 159
1.1.	Untersuchte Präparate 159
1.2.	Spezifische Oberflächen 160
1.3.	Elektronenmikroskopaufnahmen 161
1.4.	Bestimmung der Oberflächengruppen 166
1.4.1.	Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOW 166
1.4.2.	Aktiver Wasserstoff durch Deuteriumaus- tausch 167
1.4.3.	Thermische Entwässerung 167
1.4.4.	Reaktion mit Acetanhydrid und Essigester 169
1.4.5.	Reaktion mit Methanol 173
1.4.6.	Isoelektrischer Punkt 175
2.	Reaktion mit Ozon 178
3.	Reaktion mit Wasserstoffperoxid 180
3.1.	Bildung von Zinkperoxid 180
3.2.	Thermische Zersetzung des Zinkperoxids 181
3.3.	Nichtstöchiometrie des gelben Zinkoxids 183
3.4.	ESR-Spektren des gelben Zinkoxids 184
4.	Untersuchung zur Rotfärbung des Zink- oxids 188
4.1.	Variation der Darstellungsbedingungen 188
4.2.	Stabilität der Färbung 189

4.3.	Stickstoff- und Kohlenstoffanalysen	190
4.4.	Bestimmung der Nichtstöchiometrie	192
4.5.	ESR-Spektren	193
4.6.	Infrarotspektroskopische Untersuchungen	194
4.7.	Massenspektrometrische Analysen	197
5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	200
D.	<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	203
1.	Zersetzungsapparaturen	203
1.1.	Apparatur mit TÖPLER-Pumpe	203
1.2.	Apparatur mit Massenspektrometer und Kapazitätsmanometer	205
1.2.1.	Aufbau und Prinzip	205
1.2.2.	Eichmessungen	208
1.2.3.	Auswertung und Kritik	210
2.	Bestimmung spezifischer Oberflächen	212
3.	Elektronenmikroskopie	212
4.	Bestimmung der Hydroxylgruppen	214
4.1.	Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOW	214
4.2.	Bestimmung des aktiven Wasserstoffs durch Deuteriumaustausch	216
5.	Methoxylbestimmung nach ZEISEL-VIEBÖCK	219
6.	Stickstoffanalyse	220
7.	Bestimmung der Nichtstöchiometrie des Zinkoxids	220
8.	Elektronenspinresonanz	224
E.	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	226

A. EINFÜHRUNG

1. ADSORPTION

Adsorption ist die Anreicherung eines Stoffes im Phasengrenzgebiet (meistens an einer Festkörperoberfläche) über seine Konzentration innerhalb der Phase hinaus.

Dies ist eine sehr gebräuchliche Definition eines Vorgangs, der bei vielen technischen Prozessen - gezielt angewendet oder als unerwünschter Effekt - größte Bedeutung besitzt, sei es bei der heterogenen Katalyse, der Korrosion, der Flotation oder Gaschromatographie, um nur einige Beispiele zu nennen. Die Stärke der Bindungskräfte zwischen dem Festkörper (Adsorbens) und den adsorbierten Teilchen (Adsorpt) kann sehr unterschiedlich sein. Man unterscheidet zwischen physikalischer Adsorption (Physisorption; geringe Kräfte meist van-der-Waalsscher Natur, rascher Verlauf, Reversibilität) und chemischer Adsorption (Chemisorption, im allgemeinen wesentlich größere Wechselwirkungsenergien, häufig Irreversibilität, oft zusammen mit Dissoziation der adsorbierten Teilchen).

Die weite Verbreitung von Adsorptionsvorgängen ergibt sich u. a. aus der Tatsache, daß die Atome in der Oberfläche eines Festkörpers ihre Valenzen untereinander nicht mehr vollständig absättigen können. So werden "neu" hergestellte Oberflächen innerhalb kürzester Zeit mit Molekülen des umgebenden Gasraumes in Wechselwirkung treten.

Für Metalloxid-Oberflächen mit vorliegenden Metallkationen und Oxid-Ionen, die je nach der Koordination im Gitter und der Elektro-Negativität des Metalls mehr oder minder stark ionischen Charakter haben, kommen hierfür hauptsächlich die

polaren Wassermoleküle der Luft in Frage. Diese werden meist dissoziativ chemisorbiert, so daß sich eine - oft nicht vollständig - mit Hydroxylgruppen bedeckte Oberfläche ergibt.

Es resultieren mehrere aktive Adsorptionszentren auf der Metalloxidoberfläche: Verschiedenartig koordinierte Hydroxylgruppen, Metallkationen und Sauerstoff-Anionen. Sie können eine Fülle chemischer Reaktionen eingehen, die ein wichtiges Gebiet anorganischer Grenzflächenchemie darstellen.

2. TITANDIOXID

Es existieren drei verschiedene Modifikationen des Titandioxids:

- Tetragonaler, thermodynamisch stabiler Rutil
- Gleichfalls tetragonaler Anatas
- Orthorhombischer Brookit

Während TiO_2 in allen drei Formen in der Natur auftritt, hat es nur in den beiden erstgenannten als wichtigstes Weißpigment mit dafür ausgezeichneten Eigenschaften wie seinem hohen Brechungsindex und seiner chemischen Resistenz besondere Bedeutung (Weltproduktion mehr als 2 Mill ja to).

Die Produktion von Titandioxidpigmenten basiert auf der Verarbeitung von Rutil und von Ilmenit (FeTiO_3) nach dem älteren Sulfat-Verfahren (Aufschluß mit Schwefelsäure (1)) oder dem neueren Chlorid-Verfahren (Chlorieren von TiO_2 in Gegenwart von Koks (2)).

In allen drei Modifikationen ist das Ti^{4+} -Ion verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoff-Ionen, jedes Sauerstoff-Ion von drei Titan-Ionen umgeben, die ein annähernd gleichschenkliges Dreieck um das Sauerstoff-Ion bilden.

Der Unterschied innerhalb der Modifikationen besteht nur in der Art der Verknüpfung der Oktaeder im Gitter. So sind den Oktaedern beim Rutil jeweils zwei, beim Anatas vier und beim Brookit drei Kanten gemeinsam.

Hieraus erklärt sich die gute Spaltbarkeit des Rutil nach (110) und (100) und des Anatas nach (111) und (001), während beim Brookit eine deutliche Spaltbarkeit nicht gefunden wird.

In einer typischen Anatas (001) Spaltfläche fehlte jedem Ti^{4+} -Ion ein O^{2-} -Ion in der Koordinationssphäre, jedes O^{2-} -Ion hätte

nur noch zwei Ti^{4+} -Nachbarn. Durch Wasserdampfadsorption und Protonenübergang wird die Oberfläche mit Hydroxid-Ionen bedeckt, die je nach deren Koordination basische (a) oder saure (b) Zentren darstellen und entsprechende Reaktionen eingehen können (3, 4, 5; s. Abb. 1). Durch derartige chemische Reaktionen (Chemisorption von Säuren und Basen, Deuteriumaustausch, Acetylierung) oder durch verschiedene physikalische Methoden (Infrarotspektroskopie, Verfolgung der thermischen Entwässerung, Bestimmung des isoelektrischen Punktes) können die oberflächenständigen OH-Gruppen charakterisiert werden.

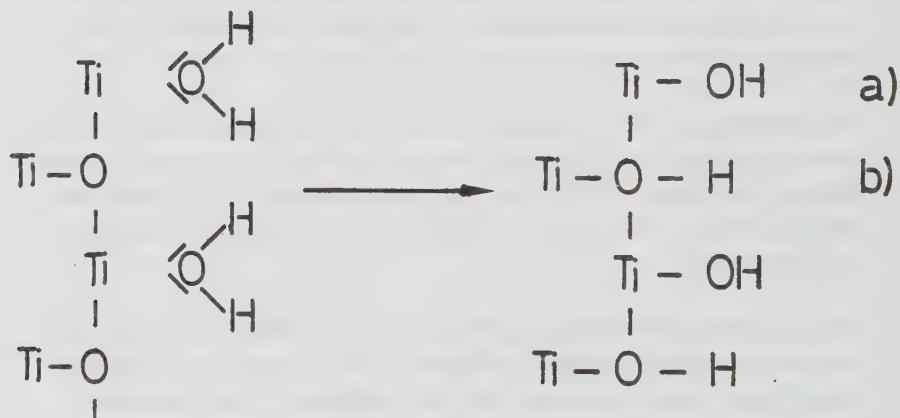


Abb. 1: Basische (a) und saure (b) Hydroxylgruppen auf TiO_2

Die stöchiometrische Formel des Titandioxids entspricht nicht genau der realen Zusammensetzung, es liegt meist ein Sauerstoff-Unterschuß vor: $\text{TiO}_{1,9}$ - $\text{TiO}_{2,0}$ (6, 7, 8).

Das dadurch bedingte Ladungsdefizit im Kristallgitter wird durch überschüssige Elektronen ausgeglichen, die in Form von Ti^{3+} -Ionen oder als Elektronen auf Anionenleerstellen vorliegen und durch das Gitter wandern können, was elektrische Leitfähigkeit zur Folge hat; TiO_2 ist also ein Störstellenhalbleiter vom n-Typ.

Die Eigenabsorptionskante tritt im nahen UV-Bereich auf; der Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband (Breite der verbotenen Zone) beträgt für Anatas etwa 3,2 eV (optische Absorptionskante bei etwa 385 nm), für Rutil etwa 3,0 eV (entsprechend ca. 415 nm) (9, 10, 11).

Während die Störstellenterme der Ti^{3+} -Ionen - im Bändermodell des Gesamtkristalls gesehen - in der Nähe des Leitungsbandes liegen (Abstand nur ca. 0,2 eV), und daher eine Aktivierung, d.h. Abgabe eines Elektrons in das Leitungsband bereits unter geringer thermischer Energie (Raumtemperatur) erfolgen kann.

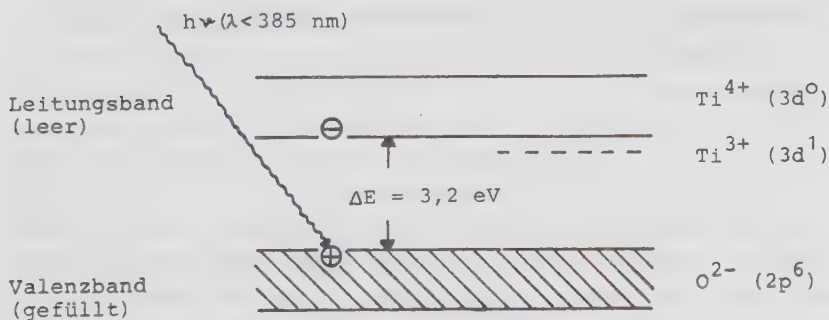


Abb. 2: Schematische Darstellung des Bändermodells für TiO_2 (Anatas)

(Dunkelleitfähigkeit), ist eine Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband nur bei hohen Temperaturen oder bei Bestrahlung mit UV-Licht (Photoleitfähigkeit) möglich. Das schmale Leitungsband im halbleitenden TiO_2 besitzt d-Charakter (12); das Valenzband wird von den 2 p-Orbitalen des Sauerstoffs gebildet.

Mit UV-Licht bestrahltes TiO_2 kann bei Anwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners reduziert werden (Abwanderung von Defektelektronen) und ist dann blau gefärbt (F-Zentren oder Ti^{3+} -Ionen). Diese Photoaktivität hat wichtige Konsequenzen:

Unter Einwirkung von Sonnenlicht kann das organische Bindemittel von titandioxidhaltigen Anstrichen oxidativ angegriffen werden, der Lack wird brüchig, er beginnt "abzukreiden" (Mechanismus s.u.).

Zur Verhinderung dieser unerwünschten Erscheinung umhüllt man die TiO_2 -Pigmentkörnchen mit aufgefällten SiO_2 - oder Al_2O_3 -Filmen (13).

Beim Arbeiten mit Titandioxid ist weiterhin seine Reduktionsempfindlichkeit bei höheren Temperaturen zu beachten.

Adsorbierte organische Verunreinigungen können ab etwa 350° im Hochvakuum Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduzieren, was zu einer Vergrauung des Präparates führt (14).

3. ZINKOXID

Zinkoxid, das als Rotzinkerz (Zinkit) als meist manganhaltiges Mineral oder in feinfilziger, wollartiger Form ("Lana philosophica") in der Natur vorkommt, findet weitverbreitete Verwendung:

Als Weißpigment und zur Herstellung zahlreicher Buntpigmente, zu Spachtelmassen und als Füllstoff, zur Herstellung von Kit-ten, Klebstoffen, Gläsern und keramischen Erzeugnissen sowie in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie als Salben- und Pudergrundlage.

Es wird in erheblichen Mengen in photoleitenden Papierbeschichtungen für die Elektrophotographie sowie als Katalysator bei der Methanolsynthese, zur Fettspaltung, bei Hydrierungen und Isomerisierungen eingesetzt (15).

Technisch kann Zinkoxid nach pyrogenen (bei der Zinkerzverhüttung) oder naßchemischen (Fällung meist als Carbonat, seltener als Hydroxid und anschließendes Calcinieren) Verfahren dargestellt werden.

Es ist nur in der Wurtzit-Struktur bekannt, in der die Sauerstoff-Ionen eine hexagonal dichteste Kugelpackung bilden und die Zinkionen die Hälfte der Tetraederlücken besetzen. Die Bindungsverhältnisse sind nach PAULING (16) überwiegend ionisch. Die Oberfläche ist auch hier wieder mit Hydroxid-Ionen bedeckt, reagiert jedoch stärker basisch als die des TiO_2 . Der isoelektrische Punkt wird - je nach Darstellungsart - mit pH 8,7 bis pH 10,3 angegeben (17).

Ebenso wie TiO_2 ist ZnO nicht streng stöchiometrisch aufgebaut, die Nichtstöchiometrie ist hier aber auf einen geringen Zink-Überschuß zurückzuführen, der als interstitiell gelöstes Zn^0 oder Zn^+ vorliegt (18).

Daraus ergeben sich seine Halbleitereigenschaften (n-Typ) mit einer verbotenen Zone von 3,3 eV zwischen dem Valenzband

(Gefüllte 2 p-Niveaus der O^{2-} -Ionen) und dem Leitfähigkeitsband (Leere 4 s-Niveaus der Zn^{2+} -Ionen) (19). Entsprechend einer Wellenlänge von 400 nm ist Zinkoxid im nahen UV ein Photohalbleiter.

Zinkoxid zeigt - ebenso wie Titandioxid - thermochrome Eigenschaften; beim Erhitzen färbt es sich zitronengelb, beim Abkühlen wird es wieder weiß. Diese Verfärbung ist eine Folge verschiedener Gitterstörungen, die die Absorptionskante in den sichtbaren Bereich verschieben (20).

4. ÜBERBLICK ÜBER BISHERIGE ARBEITEN

Seit in den Zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts die ersten Ergebnisse über Adsorptionsreaktionen an Zinkoxid (21) sowie an Titandioxid (22, 23) veröffentlicht und zum erstenmal die photochemische Aktivität des ZnO (21) und auch die blaugraue Verfärbung des TiO_2 durch Reduktion in Gegenwart organischer Reagenzien und Licht (24) beobachtet worden war, stieg die Bedeutung dieses Arbeitsgebietes - nicht zuletzt wegen der technischen Verwendung dieser Produkte - und somit auch die Zahl der veröffentlichten Arbeiten darüber ständig an.

Von einigen Autoren wurde bei verschiedenen Reaktionen eine gelbe Verfärbung des Titandioxids beobachtet.

KNOLL und KÜHNHOLD (25) beschrieben diese bei UV-Belichtung von wasserhaltigen, aus $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ gewonnenen Proben und schlossen aus weiteren Untersuchungen auf das Vorhandensein einer peroxidischen Verbindung.

CORNAZ, SCHUIT et al. (26) fanden eine Gelbfärbung des TiO_2 bei der Vorbereitung von ESR-Proben und führten diese auf eine beginnende Reduktion zurück, denn im weiteren Verlauf der Behandlung wurde das TiO_2 blaugrau.

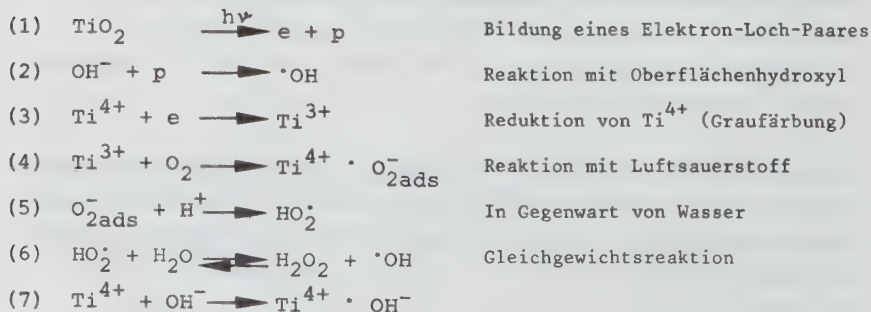
Da in diesen Fällen die Anwesenheit von Quecksilber im Reaktionssystem nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde die Reaktion zwischen TiO_2 , Quecksilber und Sauerstoff unter UV-Belichtung von KALUZA und BOEHM (27) näher untersucht.

Sie kamen zu dem Schluß, daß die gelbe Farbe durch adsorbierte Hg^{2+} -Ionen verursacht wird.

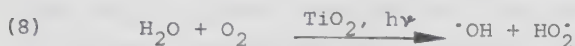
Beim Behandeln von TiO_2 mit H_2O_2 oder organischen Hydroperoxidverbindungen wurde von PETIT und POISSON (28) ebenfalls eine Gelbfärbung beschrieben, die durch Fluorid und andere Anionen verhindert wird.

Die Ursachen und Vorgänge bei der Gelbfärbung des TiO_2 wurden von KALUZA näher untersucht (29).

Eine bedeutende Rolle bei vielen Adsorptionsreaktionen aus der Gasphase kommt dem Sauerstoff zu, der die Oberflächeneigenschaften des Oxids entscheidend verändern kann. Dessen Adsorption ist deshalb vor allem unter UV-Belichtung häufig untersucht worden. Sauerstoff wird an beiden n-Halbleitern nach Reaktion mit einem Elektron des Leitungsbandes als Superoxid-Ion O_2^- chemisorbiert. Die Existenz des O_2^- -Ions konnte von zahlreichen Autoren durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden (z.B. 30, 31, 32). Seine Rolle beim Kreidungsprozeß TiO_2 -pigmentierter Anstriche als oxidierendes Agens an Luft lag nahe, nachdem von GRAY (6) und SANDLER (33) u.a. gezeigt worden war, daß eine bis dahin angenommene Sauerstoffdiffusion durch das Gitter bei Raumtemperatur völlig unbedeutend ist. Aus dem beim Kreiden weiterhin notwendigen Vorhandensein von Wasser schloß man, daß auf der Oberfläche durch Reaktion mit Defektelektronen photochemisch gebildete Hydroxylradikale außerdem von Bedeutung sind. Diese konnten sowohl chemisch (34) als auch durch ESR-Spektroskopie (35) nachgewiesen werden. VÖLZ, KÄMPF und KLAEREN (36) haben inzwischen eine geschlossene Modellvorstellung über den Kreidungszyklus entwickelt, dessen Reaktionen schematisch wie folgt ablaufen sollen:



Als Gesamtreaktion ergibt sich somit die Gleichung



so daß als eigentliche oxidierende Agenzien OH- und HO₂-Radikale anzusehen sind.

Die Bildung von Wasserstoffperoxid (Gleichung 6) ist bei der Bestrahlung wäßriger Zinkoxid-Suspensionen in Gegenwart oxidierbarer Substanzen (z.B. Oxalsäure) bereits von BAUR und NEUWEILER (37), von CALVERT et al. (38) und anderen Autoren nachgewiesen worden. Dagegen gelang der gleiche Nachweis für das Titandioxid erst vor kurzem PAPPAS und FISCHER (39) mit Hilfe einer in der Biochemie benutzten, extrem empfindlichen Nachweismethode. Dabei oxidiert Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Enzyms (Peroxidase) ein chromogenes System zu einem Chromophor, dessen Konzentration dann spektralphotometrisch erfaßt wird.

Über die Photoadsorption und - Desorption von Sauerstoff an Zinkoxid sind die experimentellen Ergebnisse leider widersprüchlich. Wie bisherige Untersuchungen gezeigt haben, hängt das Ausmaß der Adsorption bzw. Desorption von O₂ an belichtetem Zinkoxid offenbar entscheidend von der Vorbehandlung der Probe ab.

So fanden KWAN und FUJITA (40) bei Raumtemperatur eine Photo-desorption von O₂ an ZnO-Proben, die vorher mehrere Stunden bei 300° entgast, dagegen eine Photoadsorption bei solchen Proben, die unter sonst gleichen Bedingungen bei 0,1 Torr O₂ getempert worden waren.

TERENIN und SOLONITZIN (41) bestätigten diese Befunde. Entgegengesetzte Ergebnisse erhielten ROMERO-ROSSI und STONE (42), die bei 20°C und niedrigeren Sauerstoffdrücken eine Photoadsorption bei höherem Druck eine Photodesorption finden.

Als Kriterium für die Chemisorption von Sauerstoff an Zinkoxid- und Titandioxid-Oberflächen wurde von einigen Autoren die Leitfähigkeitsabnahme der Probe durch Vernichtung freier Ladungen herangezogen (42 - 46). Diese Methode erlaubt die Messung der Photosorptionsgeschwindigkeit und macht somit kinetische Aussagen möglich.

Wie Arbeiten von BOONSTRA und MUTSAERS (47) zeigen, besteht zwischen der Zahl der Hydroxylgruppen auf Titandioxid und der Menge von photoadsorbiertem Sauerstoff eine lineare Beziehung. Die Zahl der Hydroxylgruppen ist der adsorbierten Sauerstoffmenge direkt proportional. In Übereinstimmung dazu wird nach HUGHES (48) TiO_2 nur dann Sauerstoff adsorbieren, wenn die Oberfläche hydroxyliert ist.

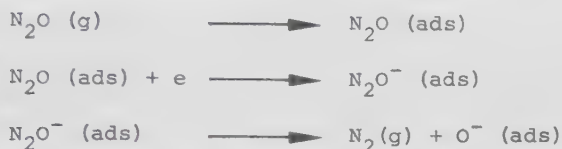
CHON und PAJARES (49) führten HALL-Effekt Messungen mit Zinkoxid-Proben durch, an denen Sauerstoff adsorbiert war. Sie berichten, daß Sauerstoff zwischen 100° und 180° hauptsächlich als O_2^- , über ca. 230° vor allem als O^- chemisorbiert wird.

Analog zum Sauerstoff kann auch Ozon an n-Halbleiter-Oberflächen chemisorbiert werden. KIESS und FREUND (50) stellten fest, daß adsorbiertes Ozon die Leitfähigkeit von Zinkoxid-Proben stärker vermindert als adsorbierter Sauerstoff. Sie schlossen auf die Adsorption als Ozonid-Ion O_3^- , eine Spezies, die z.B. an Magnesiumoxid schon durch ESR-Messungen nachgewiesen wurden (51). Von MERIAUDEAU (52) wurde aufgrund neuer ESR-spektroskopischer Daten bei 77 K auch ein Teilchen O_3^{3-} auf Titandioxid angenommen.

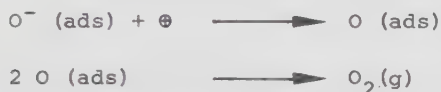
Die Behandlung von Titandioxid mit Ozon bei 100° wird zum Entfernen von kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen der Proben benutzt (3), um deren Reduktion und Graufärbung beim Erhitzen im Vakuum zu verhindern.

Ein chemisorbiertes Teilchen O^- wird diskutiert bei der dissoziativen Photosorption von Distickstoffmonoxid. Bei Be-

lichtung sowohl von Zinkoxid als auch Titandioxid unter N_2O -Gas wird dieses je nach Vorbehandlung der Probe in mehr oder minder starkem Ausmaß katalytisch zersetzt. Dabei wurde von verschiedenen Autoren (53, 54) folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Das Teilchen O^- soll nur relativ schwach adsorbiert sein und weiterreagieren können:



Die Zersetzungsrate für N_2O ist z.B. bei gleicher Temperatur für Rutil größer als für Anatas (55), hängt von der Zahl der Gitterfehlstellen des TiO_2 ab (56), und wird für sauerstoff-vorbehandeltes Zinkoxid kleiner als für wasserstoff-vorbehandeltes (57).

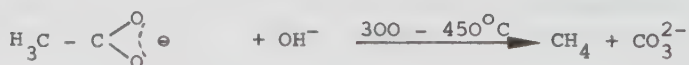
Weitere Oberflächen-Reaktionen, deren Verlauf ebenfalls deutlich von der Vorbehandlung der Probe abhängt, stellen thermisch oder photochemisch initiierte Umsetzungen mit einfachen Alkanen oder Alkenen dar.

Die Analyse der Reaktionsprodukte gibt Aufschluß über die Art der reaktiven Zentren auf der Oberfläche.

Umsetzungen dieser Art wurden an verschiedenen Oxid-Oberflächen durchgeführt. Für Aluminiumoxid wurde z.B. gefunden, daß

es auf Alkene sowohl oxidierende als auch reduzierende Wirkung haben kann. Ethylen kann einerseits zu Ethan hydriert (58), andererseits zur Carbonsäure oxidiert werden (59). Die gleiche Oxidationswirkung haben auch Kupferoxid-Katalysatoren auf Propen; infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigten adsorbiertes Carboxylat (60).

LUNSFORD et al. (61) haben durch Zersetzung von N_2O O^- -Ionen auf Magnesiumoxid erzeugt und diese mit C_1 bis C_4 -Alkanen reagieren lassen. Neben anderen Reaktionsprodukten wurden die entsprechenden Alkene gebildet. Bei Reaktion der Alkene mit O^- -Ionen auf MgO (62) wurden diese entweder weiter dehydriert (Buten zu Butadien), mit Ethen und Propen wurden keine gasförmigen Produkte gebildet. Erst nach thermischer Desorption wurden verschiedene Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Methan erhalten. Dieses soll durch Zerfall eines zunächst durch Oxidation gebildeten Carboxylates entstanden sein:



In allen Fällen wird als einleitender Reaktionsschritt die Abstraktion eines H-Atoms durch O^- angenommen.

Titandioxid, das mit UV-Licht bestrahlt wird, kann je nach Reaktionsbedingungen ebenfalls sowohl oxidierend als auch reduzierend auf Kohlenwasserstoffe wirken.

In Gegenwart von Sauerstoff erhielten TEICHNER et al. aus Isobutan Aceton (63); allgemein aus Alkanen Aldehyde und Ketone (64), bei höheren Temperaturen trat Totaloxidation zu CO_2 und H_2O ein. Der Prozeß soll mit Hilfe des absorbierten Superoxid-Ions über radikalische Zwischenstufen ablaufen.

Ohne Gegenwart von Sauerstoff wurden von BOONSTRA und MUTSAERS (65) bei der Reaktion mit Ethen nach Entgasen des TiO_2 bei

90°C nur gesättigte Kohlenwasserstoffe, mit Acetylen ebenfalls nur Hydrierungsprodukte gefunden. Die Produkt-Zusammensetzung hängt stark von der Entgasungstemperatur des Titandioxids ab; nach Entgasen bei 500°C wurden keine Hydrierungsprodukte mehr gefunden. Anstatt dessen wurde Ethen zu Buten dimerisiert, aus Acetylen entstand Benzol.

SCHRAUZER und GUTH (66) wiesen nach, daß bei der Photoreduktion des Acetylens zu CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 und C_3 -Kohlenwasserstoffen an unvollständig entgastem TiO_2 als weiteres Reaktionsprodukt molekularer Sauerstoff entsteht. Sie folgern, daß der erste Reaktionsschritt die Photolyse von chemisorbiertem Wasser ist und der dabei entstehende Wasserstoff reduzierend wirkt.

5. PROBLEMSTELLUNG

Im ersten Teil wurden Adsorptionsuntersuchungen an Titandioxid durchgeführt. Es wurde ein Verfahren entwickelt, um die Oberfläche über die Gasphase mit Hydrogenphosphat-Ionen zu belegen. Dieses Verfahren wurde auf Vanadat-Ionen übertragen und die bisher noch nicht beschriebene Adsorption von Vanadaten sowie die Eigenschaften der vanadatbelegten Proben genauer untersucht.

Im Zusammenhang mit der Adsorption von Wasserstoffperoxid sollten die Arbeiten von KALUZA (29) weitergeführt werden. Er nahm Adsorptionsisothermen auf und stellte u.a. fest, daß die H_2O_2 -Adsorption durch Belegen der Oberfläche mit Phosphat stark behindert ist.

Thermische Zersetzungen von H_2O_2 -behandelten Proben sollten Aufschluß geben über die Art und Menge der gebundenen Spezies.

Im Zusammenhang mit der Frage, in welcher Weise adsorbierter Sauerstoff an den Photooxidationsreaktionen an TiO_2 -Oberflächen beteiligt ist, sollte untersucht werden, wieviel Sauerstoff auf der unbelichteten Titandioxydoberfläche gebunden ist. Die Sauerstoffabgabe als Funktion der Entgasungstemperatur sollte nach verschiedenen Vorbehandlungen untersucht werden.

Weiterhin sollten genauere Informationen gewonnen werden, wieviel Ozon an Titandioxid chemisorbiert wird. Die Reaktion mit Ozon bei 100°C kann zur Beseitigung organischer Verunreinigungen auf TiO_2 eingesetzt werden. Dabei ist die Frage von Interesse, ob die TiO_2 -Oberfläche durch diese Behandlung verändert wird. Außerdem ist der Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge und Behandlungstemperatur von Bedeutung, da Ozon thermisch sehr leicht zerfällt (67). Die adsorbierte Spezies sollte auf ihre Oxidationsfähigkeit untersucht werden, um Aussagen über ihre Natur machen zu können.

Die Einwirkung einfacher Alkane und Alkene auf Titandioxid-Proben unter UV-Belichtung wurde durch massenspektrometrische Analyse der Reaktionsprodukte studiert.

Der zweite Teil beschreibt Reaktionen mit Zinkoxid-Proben, deren Oberflächen-Eigenschaften zunächst mit verschiedenen Methoden charakterisiert wurden.

Die Adsorptionsversuche mit Ozon wurden auf verschiedene Zinkoxid-Präparate ausgedehnt, es wurde wie beim TiO_2 die auf der unbelichteten Oberfläche chemisorbierte Menge bestimmt.

Auch die Adsorption von H_2O_2 wurde an ZnO untersucht. Obwohl Zn^{2+} im Gegensatz zu TiO^{2+} mit H_2O_2 keinen gelb gefärbten Komplex bildet, entstand ein gelbes Präparat. Der Frage nach der Ursache dieser Gelbfärbung wurde nachgegangen.

Schon seit längerer Zeit ist ein rot gefärbtes Zinkoxid bekannt, das zum erstenmal von MYLIUS und FROMM (68) beschrieben wurde. Über die Ursache der Rotfärbung herrscht aber bis heute keine Einigkeit, so daß hier Untersuchungen mit teilweise neuen Methoden durchgeführt wurden.

6. AUSANGSMATERIAL UND VERWENDETE GERÄTE

Für die Untersuchung wurden folgende Präparate verwendet:

Anatas P 25 (Lieferung I, 1959)

Von der Fa. DEGUSSA durch Flammenhydrolyse von TiCl_4 hergestellt:

Spezifische Oberfläche (N_2 -Adsorption bei 77 K, Platzbedarf des N_2 : $16,2 \text{ \AA}^2$): $56 \text{ m}^2/\text{g}$.

Enthält ca. 5 % Rutil und als Verunreinigungen:

60 $\mu\text{Val Cl/g}$

8 $\mu\text{Val Na/g}$

6 $\mu\text{Val Ca/g}$

3 $\mu\text{Val K /g}$

Die Zahl der Hydroxylgruppen beträgt 440 $\mu\text{Val/g}$.

Eine genaue Charakterisierung findet sich in (3, 4 und 5).

Zinkoxid

mit der Bezeichnung No. 60-064-003, das von der Fa. New Jersey Zinc Company, Palmerton, N.J. auf nassem Wege dargestellt wurde.

Charakterisierung s. Kap. C. 1. dieser Arbeit.

Zinkcarbonat

der Fa. HOPKIN & WILLIAMS LTD., England der ungefähren angegebenen Zusammensetzung ZnCO_3 , 2 ZnO , 3 H_2O , das als Verunreinigung 0,07 % Cl, 0,04 % Fe und 0,001 % As enthält.

Aus diesem wurde durch thermische Zersetzung Zinkoxid gewonnen.

An vielen Stellen dieser Arbeit wurden folgende Geräte eingesetzt:

1. Chlorid-Bestimmungen wurden durch potentiometrische Titration an einem Titrierautomaten pH-Meter 26 (Fa. Radiometer, Kopenhagen) durchgeführt.
2. ESCA-Spektrometer mit der Bezeichnung ES 100 (AEI Scientific Apparatus Ltd.)

3. Die Kohlenstoffgehalte wurden mit einem coulometrischen Titrierautomaten Typ CTA 5 C (Fa. R. SCHOEPS, Duisburg-Beek) bestimmt. Der Kohlenstoff der Probe wird dabei in CO_2 überführt, welches in Bariumperchlorat-Lösung adsorbiert wird; die entstandene Perchlorsäure wird coulometrisch neutralisiert.

Das Gerät wurde ursprünglich zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl entwickelt, hat sich aber auch bei der Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte anderer Festkörper bewährt.

4. Im Rahmen der Arbeit wurden zwei Massenspektrometer verwendet:
Ein GD 150 (Fa. VARIAN-MAT, Bremen), das wegen seines Alters (Baujahr 1963) sehr unzuverlässig arbeitete und nach einem Kurzschluß im Hochspannungsteil nicht mehr zu reparieren war, und ein neues Quadrupolmassenspektrometer der Fa. VACUUM GENERATORS, Winsford, England (Bezeichnung Micromass Q 7 B, Massenbereich 1 - 200 amu).

5. Ozon-Generator OZ II (Fa. FISCHER, Bonn)
6. Spektralphotometer PMQ II (Fa. ZEISS, Oberkochen)

7. Zur quantitativen Bestimmung desorbierteter Gasmengen diente eine Automatische TÖPLER-Pumpe der Fa. STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf.
8. Der UV-Strahler war ein Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH, der ein langwelliges UV-Licht liefert. Das Maximum der Intensität liegt bei der Spektrallinie des Quecksilbers 366 nm.

B. UNTERSUCHUNGEN AN TITANDIOXID

1. REAKTION MIT PHOSPHAT

Für Reaktionen mit Hydroxylgruppen auf Metalloxidoberflächen stehen prinzipiell zwei experimentelle Wege offen:

Adsorption über die Gasphase oder aus Lösungen.

So wurde z. B. die Menge der sauren Gruppen des TiO_2 P 25/I durch Eintauch in verdünnten wässrigen Alkali- oder Erdalkalihydroxidlösungen von BOEHM und HERRMANN (4) durch Titration zu $220 \mu\text{Mol/g}$ bestimmt, die Zahl der basischen Gruppen analog mit verdünnten Phosphorsäure-, Arsensäure- oder Schwefelsäurelösungen ebenfalls zu ca. $220 \mu\text{Mol/g}$ (5).

Will man jedoch bei jeder Adsorption eine Analyse der adsorbierten Menge umgehen, bietet sich die Umsetzung des TiO_2 mit der entsprechenden berechneten Menge Säure bzw. Base und anschließendes Eindunsten bis zur Trockene an, wobei in bezug auf den glatten Verlauf der Reaktion aber gewisse Zweifel bestehen.

Eine bessere Lösung stellt die Umsetzung mit einer flüchtigen Verbindung in der Gasphase dar, wie sie z.B. mit NO_2 durchgeführt wurde (5). Dieses wird unter Disproportionierung als Nitrat und nach Entgasen der Probe entsprechend der Menge der basischen Gruppen chemisorbiert.

1.1. Experimentelles zur Adsorption von Phosphat über die Gasphase

Um Phosphatgruppen über die Gasphase an TiO_2 zu fixieren, wurde Phosphoroxychlorid verwendet (m.p. 2°C , b.p. 105°C),

das sehr leicht zu Phosphorsäure hydrolysiert werden kann.

Für alle Umsetzungen über die Gasphase wurde eine Hochvakuum-apparatur mit Quecksilberdiffusionspumpe und vorgeschalteter Rotationspumpe verwendet (erreichbares Vakuum: Besser als 10^{-5} Torr = 10^{-3} N/m²). In einem Rohr, das über einen Ofen beheizt werden konnte, befand sich in einem Porzellanschiff-chen die Substanz (s. Abb. 3). Durch wechselseitiges Kühlen zweier seitlich angebrachter

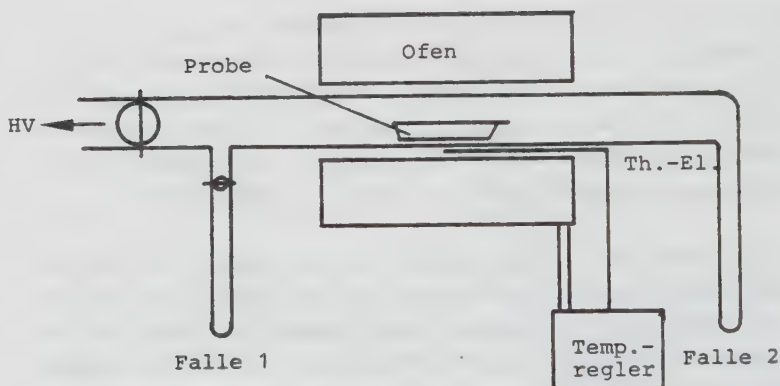


Abb. 3: Apparatur zur Gasphasen-Adsorption

Fallen 1 und 2 konnte das Reagens mehrmals über die Probe destilliert werden.

Die Probe wurde vor der Reaktion bei der angegebenen Temperatur im Hochvakuum entgast und das Reagens von gelösten Gasen befreit. Hierzu wurde es in Falle 1 gegeben, bei 77 K ausgefroren und die Falle evakuiert. Nach Schließen des Hahnes zum Hochvakuum wurde das Reagens aufgetaut, erneut eingefroren und die Gase abgepumpt. Diese Prozedur wurde zweimal wiederholt.

Ausführung

Ca. 1 g TiO_2 wurde zunächst über Nacht bei 100°C entgast. Im Verlauf von 7 Stunden wurden in angegebener Weise ca. 2 ml POCl_3 einige Male über die Probe destilliert. Nach erneutem Entgasen über Nacht wurde Wasserdampf über die Probe geleitet und nochmals entgast. Die Temperatur betrug dabei immer 100°C .

Zur Desorption des chemisorbierten Phosphates wurden 0,2 - 0,3 g TiO_2 mit 20 ml N/100 NaOH ca. 3 Stunden gerührt und anschließend zentrifugiert. Die Behandlung mit Alkali war notwendig, da ein Teil der Phosphat-Ionen relativ fest auf der Oberfläche gebunden ist; nach wiederholtem Auswaschen allein mit Wasser enthalten mit Phosphorsäure belegte Präparate immer noch Phosphat-Ionen.

Ein aliquoter Teil der Lösung wurde für die Analyse verwendet.

1.2. Bestimmung des Phosphatgehaltes

Es wurden drei verschiedene Verfahren zur Bestimmung angewendet: Zunächst wurde versucht, die desorbierte Phosphatmenge durch acidimetrische Titration zu ermitteln, dann wurden spektralphotometrische Analysen durchgeführt; außerdem sollte der Chloridgehalt des Wassers, mit dem das adsorbierte Phosphoroxychlorid hydrolysiert wurde, Aufschluß über den Phosphatgehalt der Probe geben.

1.2.1. Acidimetrische Bestimmung

5 ml der phosphathaltigen NaOH-Lösung wurden gegen N/100 HCl titriert. Zur Titration wurde eine Mikrobürette (Fa. STRÖHLEIN), und als Indikator eine Mischung aus Methylrot und

Methylenblau verwendet, die bei $\text{pH} = 5,4$ von violettrosa nach grün umschlägt (= Kontrastindikator (69)). Bei einigen Messungen wurde die Titration am Titrier-Automaten mit potentiometrischer Endpunktsanzeige (auf $\text{pH} = 4,5$) durchgeführt. Es wurde also die erste Stufe der Phosphorsäure bestimmt.

Bei dieser Methode ist die Adsorption von NaOH an der TiO_2 -Oberfläche zu berücksichtigen, die einem Sättigungswert von $220 \mu\text{Mol/g}$ zustrebt (4).

In vier Messungen konnte dieser Wert für N/100 NaOH bestätigt werden. Es wurden 220, 211, 210 und $221 \mu\text{Mol Na}^+/\text{g}$ gefunden.

Im Folgenden wurden diese $220 \mu\text{Mol}$ von der "scheinbaren Phosphatmenge", das ist die scheinbar adsorbierte Menge ohne Berücksichtigung der NaOH-Adsorption, abgezogen, da die Konzentration der Natronlauge zusätzlich um diesen Wert vermindert wird.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Proben-Nr. steht jeweils für einen neuen Ansatz phosphatbelegtes Titandioxid.

Tab. 2: Gasphasen-Adsorption von Phosphat an TiO_2

Probe Nr.	"Scheinbare Phosphatmenge" $\mu\text{Mol/g}$	$\mu\text{Mol PO}_4/\text{g}$	Bemerkung
1	435	215	
	420	200	
2	392	172	
	445	225	
	475	255	
3	458	238	Von hier an poten- tiometrische End- punktsbestimmung auf pH 4,5 (Automat!)
	464	244	
	464	244	
4	421	221	Kontrollversuch: 1 g TiO_2 mit 4 ml 0,05 M H_3PO_4 ver- rührt und bei 110°C getrocknet.
	412	192	

Weiterhin wurde eine Probe phosphatbelegtes TiO_2 15 Stunden im Soxhlet-Apparat mit 40 ml Wasser extrahiert, um Phosphat zu desorbieren.

Die Lösung wurde auf 50 ml aufgefüllt und eine 20 ml-Probe zur Titration entnommen. Die schwach saure Lösung wurde mit 0,01 N NaOH bis zum Neutralpunkt titriert (potentiometrische Endpunktsanzeige).

Einwaage: 0,2440 g Verbrauch NaOH: 0,478 ml

Das entspricht 50 μ Mol Phosphat/g TiO_2

Hier bestätigte sich, daß sich mit Wasser nur ein Teil der Phosphationen abwaschen läßt, während ein anderer Teil fest adsorbiert bleibt.

1.2.2. Spektralphotometrische Phosphatbestimmung

Es wurde eine Methode herangezogen, die Biochemiker für kleinste Mengen verwenden, sie spricht noch auf < 5 nMol freies Phosphat an.

In saurer Lösung verbinden sich Phosphorsäure und Molybdänsäure zu einer schwach gelb gefärbten Heteropolysäure der Zusammensetzung $\text{H}_3 \left[\text{P} (\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \right]$.

In Gegenwart eines Reduktionsmittels von geeignetem Potential wird dieser Phosphato-Molybdato-Komplex zu Molybdänblau reduziert, nicht dagegen das freie Molybdat. BELL und DOISY (70) zeigten, daß die Intensität der blauen Farbe dem Phosphatgehalt proportional ist.

Es wurde eine Vorschrift herangezogen, die zuerst von CHEN et al. (71) und später von AMES et al. (72) entwickelt wurde; diese wurde für die etwas veränderte Anwendung entsprechend modifiziert.

Experimentelles

a) Reagenzien

1 n HCl

10 %ige Ascorbinsäure in Wasser (dunkle Flasche!)

0,42 %ige Ammoniummolybdatlösung in 1 n H_2SO_4

(55 ml konz H_2SO_4 p.a. auf 1 l)

Die Ascorbinsäure-Molybdat-Lösung muß frisch bereitet werden:

1 Teil Ascorbinsäure und 6 Teile Molybdat

b) Eichgerade (s. Abb. 4)

136,1 mg (= 1 mMol) bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes KH_2PO_4 p.a. werden auf 1 l aufgefüllt; d. h. in 1 ml ist 1 μMol Phosphat. Durch entsprechendes Verdünnen erhält man geringere Konzentrationen.

Zu 2 ml Phosphatlösung werden 2 ml 1 n HCl und 10 ml Ascorbinsäure-Molybdat-Lösung gegeben. Im Reagenzglas wird 20 Min. auf 45°C erwärmt und nach dem Abkühlen bei 820 nm in 1 cm Küvetten gegen Wasser-Leerwert photometriert.

c) Probelösung

Ca. 0,2 g TiO_2 , das wie oben beschrieben mit Phosphat belegt wurde, werden mit 20 ml N/100 NaOH 3 Stunden gerührt und zentrifugiert. Von der klaren Lösung werden 3 Proben zu je 2 ml abpipettiert, auf 20 ml aufgefüllt und davon 2 ml mit 2 ml 1 n HCl angesäuert. Nach der Zugabe von 10 ml Ascorbinsäure-Molybdat-Lösung wird wie unter b) weiterverfahren.

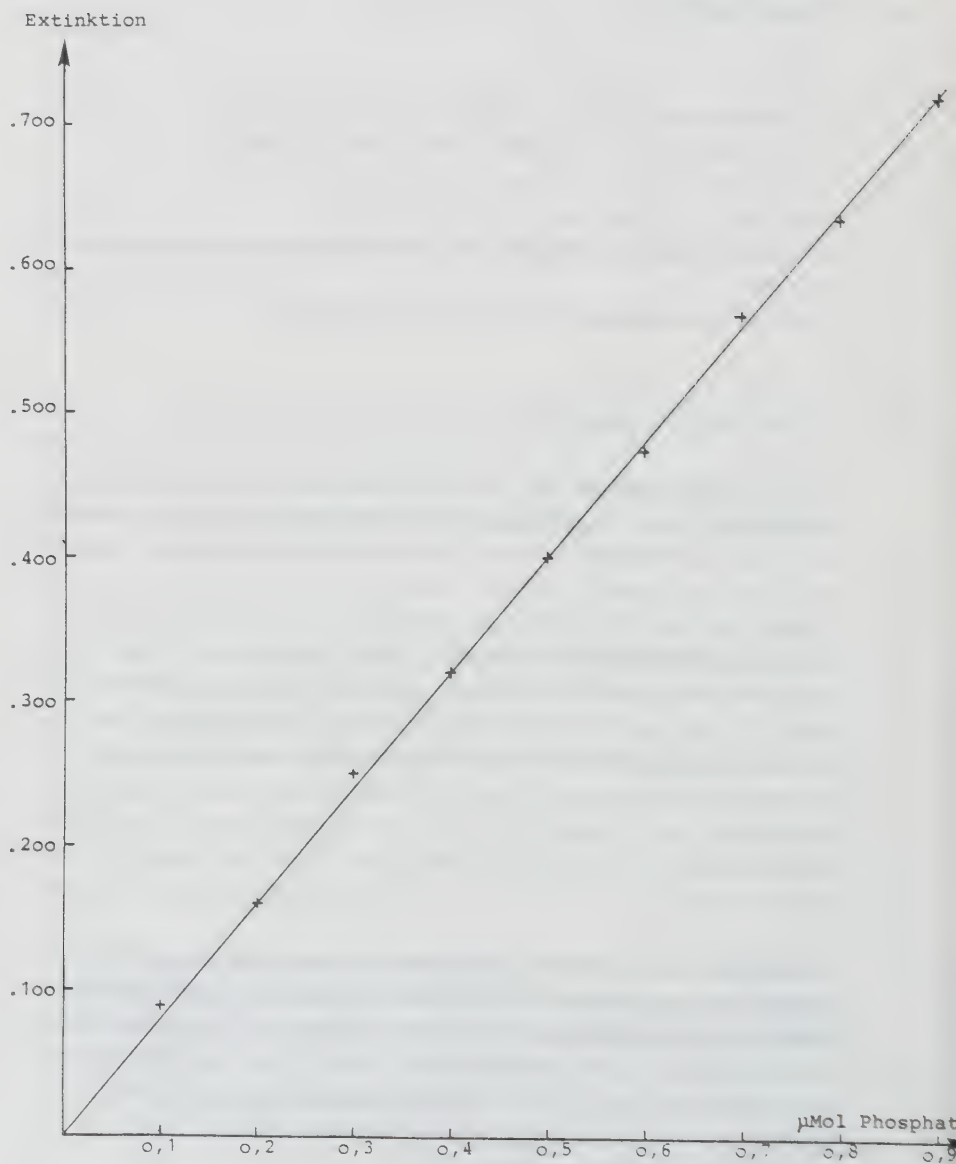


Abb. 4 Eichgerade zur photometrischen Phosphatbestimmung

d) Ergebnisse

Tab. 2: Meßwerte für die phosphatbelegten Proben

PROBE	$\mu\text{Mol PO}_4/\text{g}$	MITTELWERT
Nr. 2 der Tab. 2	163	169
	172	
	172	
Nr. 3 der Tab. 2	210	208
	210	
	203	
Nr. 5	207	202
	198	
	200	
Nr. 6	177	173
	168	

1.2.3. Bestimmung des Chloridgehaltes

Das zur Hydrolyse der mit Phosphoroxychlorid belegten Probe verwendete Wasser wurde auf seinen Chloridgehalt untersucht.

Einmal wurde die entstandene Salzsäure potentiometrisch auf $\text{pH} = 7$ gegen $0,05 \text{ n NaOH}$ titriert, zum anderen der Chloridgehalt durch Titration mit Silbernitrat (ebenfalls mit potentiometrischer Endpunktsanzeige) bestimmt.

a) Titration mit NaOH:

Die Lösung wurde auf 25 ml aufgefüllt und jeweils 5 ml zur Titration entnommen:

$\mu\text{Val Cl/g}$	MITTELWERT
571	578 $\mu\text{Val Cl/g}$
583	
580	

b) Titration mit AgNO_3

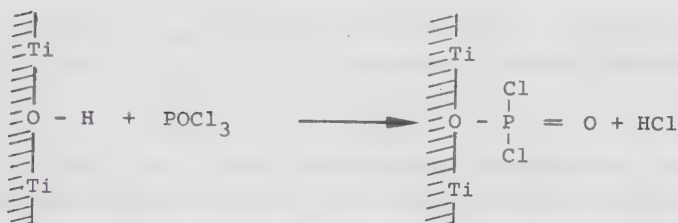
Die Lösung wurde auf 5 ml aufgefüllt und jeweils 10 ml titriert.

$\mu\text{Val Cl/g}$	MITTELWERT
621	612
635	
588	
604	

1.3. Untersuchung des Mechanismus

Es sind prinzipiell zwei Reaktionswege denkbar, auf denen POCl_3 mit den Hydroxylgruppen der TiO_2 -Oberfläche reagieren kann:

- a) Reaktion des Phosphors mit einem Hydroxyl-Sauerstoff der Oberfläche unter Abspaltung einer Molekel Chlorwasserstoff, die auch auf der Oberfläche adsorbiert bleiben kann (3):



oder

- b) unter Zugrundelegung eines mehr ionischen Modells Addition des Sauerstoffs der POCl_3 -Molekel an ein Titan-Ion der Oberfläche:



Obwohl aus Kernabständen und thermochemischen Daten sowohl für die P-O als auch P-Cl-Bindung eine σ -Bindung mit überlagerter π -Bindung angenommen wird (Berechneter P-O-Abstand für reine σ -Bindung: 1,69 Å (73); experimentell gefundener Wert 1,45 Å (74)), wirkt das Sauerstoff-Atom noch als guter Elektronendonator, so daß Sauerstoff-koordinierte Additionsverbindungen, z.B. mit Metallhalogeniden oder organischen Verbindungen eine beträchtliche Stabilität aufweisen.

Für den Mechanismus b) spricht außerdem, daß für Additionsverbindungen von POCl_3 mit Metallhalogeniden infrarot-spektroskopischen Daten auf eine Bindung über den Sauerstoff deuten, und Phosphortrichlorid, z. B. mit TiCl_4 in Abwesenheit von Sauerstoff keine Additionsverbindungen bilden (75).

Beide Reaktionswege führen nach der Hydrolyse mit Wasser zu nicht unterscheidbaren Produkten.

Eine Möglichkeit zur Untersuchung wäre die Reaktion einer vollkommen deuterierten Oberfläche mit POCl_3 . Im Fall a) sollte sich im überschüssigen POCl_3 nach seiner Desorption Deuteriumchlorid finden lassen, vorausgesetzt dieses wird nicht quantitativ an TiO_2 adsorbiert, bei Mechanismus b) dagegen nicht.

1.3.1. Verfahren und Apparatur

Es wurde daher folgendes Experiment durchgeführt:

1 g Anatas P 25 I wurde mit ca. 1 ml D_2O in der Hochvakuumapparatur über die Gasphase deuteriert, anschließend bei 100°C entgast und die Umsetzung mit POCl_3 durchgeführt (s. Kap. 1.1.). Dieses wurde vorher bei -78°C entgast, um gelösten Chlorwasserstoff zu entfernen. HCl könnte durch Austauschreaktionen mit der deuterierten Oberfläche das Ergebnis verfälschen, so daß man in jedem Fall Deuterium finden würde.

Das desorbierte Phosphoroxychlorid wurde in einer weiter unten (s. Kap. D 4.2.) beschriebenen, geschlossenen Apparatur mit destilliertem Wasser hydrolysiert. Das evtl. DCl enthaltende Wasser wurde mit Diboran reduziert und das Gas auf seinen HD-Gehalt untersucht.

Dazu wurden mit einer Mikrospritze 60 μ l des POCl_3 im Kolben A, 60 μ l Wasser im Kolben B mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die Apparatur mit der Ölpumpe bei geöffneten Hähnen 1 - 4 evakuiert. Die Hähne 5 und 6 waren dabei zur Gasschleife hin verschlossen.

Nach Schließen von 2 wurde die Kühlfalle bei B entfernt und das Wasser in Kölbchen A eingefroren. Hahn 3 wurde geschlossen und die Kühlfalle bei A entfernt. Während die Reaktion einsetzte, wurde in Kölbchen B ca. 2 ml BH_3 -Lösung (Einmolare Lösung in THF, Aldrich Chemical Company) gegeben und nach deren Ausfrieren wurde erneut evakuiert. Schließlich wurde Hahn 3 geöffnet, die Kühlfalle A entfernt und bei geschlossenem Hahn 2 das möglicherweise deuteriumhaltige Wasser in B eingefroren.

Nach Schließen von 1 und 3, Öffnen von 2 und Entfernen der Kühlfalle B setzte beim Erwärmen langsam die Reaktion ein, nach deren Beendigung 2 geschlossen wurde. Die Gasschleife wurde durch Heben des Niveaugefäßes auf die Höhe des Quecksilberspiegels gefüllt und dann Hahn 4 geschlossen.

Über die Tschakohähne 5 und 6 wurde die Probe in den Gaschromatographen eingeschleust.

Die bei der Reaktion entstandene Gasmenge reichte für 2 bis 3 Bestimmungen aus.

Der Gaschromatograph (Fa. PERKIN-ELMER, Typ F 6) wurde bei folgender Einstellung betrieben:

Trärgas: Wasserstoff	Detektortemp.: 100°C
Trärgasstrom: 70 ml/min	Brückenstrom: Stufe 5
Vergleichgasstrom: 20 ml/min	Empfindlichkeit: 1/1 (= max.)
Säulenfüllung: Aktivkohle	Schreiber: 1 mV
Säulentemperatur: 30°C	

1.3.2. Ergebnisse

Zum Vergleich wurde zunächst nicht deuteriertes TiO_2 in üblicher Weise mit POCl_3 umgesetzt, die GC-Analyse ergab für den natürlichen Deuteriumgehalt des Reaktionsproduktes eine Peakhöhe von 1,5 Skt.

Das vom Umsatz mit deuteriertem TiO_2 stammende POCl_3 erbrachte einen wesentlich größeren HD-Peak. Dies weist darauf hin, daß die Reaktion zumindest teilweise über den Mechanismus a) abläuft. Eine quantitative Aussage ist wegen der unterschiedlichen Ergebnisse aus drei Versuchen nicht möglich.

1.4. Isoelektrischer Punkt von phosphatbelegtem Titandioxid

1.4.1. Theorie

Die Oberfläche des unbehandelten Titandioxids reagiert amphoter. Der isoelektrische Punkt, bei dem die effektive Ladung der Kolloid-Teilchen null ist, liegt für das Präparat "P 25/I" bei pH 6,6 (4).

Das bedeutet natürlich nicht, daß die Oberflächengruppen bei diesem pH nicht dissoziiert sind, sondern daß positive und negative Ladungen sich die Waage halten.

Im sauren Gebiet erhält das Kolloid durch Aufnahme von Protonen eine positive Ladung; im alkalischen Gebiet gewinnt es durch Abspaltung von Protonen oder Anlagerung von Hydroxylionen eine negative Ladung. Durch Verändern des pH-Wertes des Dispersionsmittels kann man also den Ladungssinn an der Oberfläche des Kolloids ändern.

Auf die geladenen Kolloidteilchen in einem elektrischen Feld lassen sich die Gesetze der Ionenwanderung anwenden, wenn man sie als große Ionen von beträchtlicher Ausdehnung und Ladung betrachtet.

Bei einer relativen Bewegung der festen Phase (Kolloid) in bezug auf das Dispersionsmittel haftet an der Oberfläche durch elektrostatische Kräfte eine Schicht entgegengesetzt geladener Ionen, die das von den Kolloidteilchen erzeugte Potential an der Oberfläche herabsetzen, d. h. sie erniedrigen die freie Ladung des Kolloidteilchens.

Da den elektrischen Kräften die molekulare Wärmebewegung entgegenwirkt, die eine Verteilung der Ionen verursacht, erstreckt sich die elektrische Doppelschicht tiefer in das Dispersionsmittel, man spricht von einer diffusen Doppelschicht.

Die elektrophoretische Verschiebung gegenüber dem Dispersionsmittel erfolgt nicht unmittelbar an der Oberfläche des Kolloidteilchens, sondern in einem gewissen Abstand davon, nämlich nach der anhaftenden Schicht der Gegenionen.

Für die Wanderungsgeschwindigkeit ist das Potential unmittelbar nach dieser elektrischen Doppelschicht maßgebend. Dieses Potential - gemessen gegen das Innere des Dispersionsmittels - heißt elektrokinetisches Potential (Zeta-Potential).

Es läßt sich nach HÜCKEL berechnen zu:

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{\eta \cdot v}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E}$$

Der Quotient aus Wanderungsgeschwindigkeit v und Feldstärke E wird als absolute Ionenbeweglichkeit U^+ bezeichnet. Setzt man die Werte für die Viskosität η und die Dielektrizitätskonstante ϵ des Mediums ein, so erhält man

$$\zeta = 2,196 \cdot 10^5 \cdot U^+ \text{ (mV)}$$

Für die Auswertung wurde diese Gleichung zugrunde gelegt.

1.4.2. Durchführung

100 - 200 mg TiO_2 wurden in wäßriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten (durch Zugabe von 0,05 N HCl bzw. NaOH) aufgeschlämmt und über Nacht geschüttelt. Am nächsten Tag wurde der pH-Wert erneut genau gemessen (Glas- und Kalomelektrode; Digital pH-Meter Modell 3 500 der Firma Beckman), zentrifugiert, ein Teil der klaren Lösung in ein U-Rohr gegeben (s. Abb. 5) und die mit Ultraschall erneut aufgewirbelte Suspension vorsichtig unterschichtet. Es wurde eine Spannung zwischen 100 und 300 Volt angelegt; der Elektrodenabstand betrug 48,0 cm.

Die Wanderung der Grenzschicht wurde ca. 30 min. lang verfolgt und alle 5 min. die Verschiebung registriert.

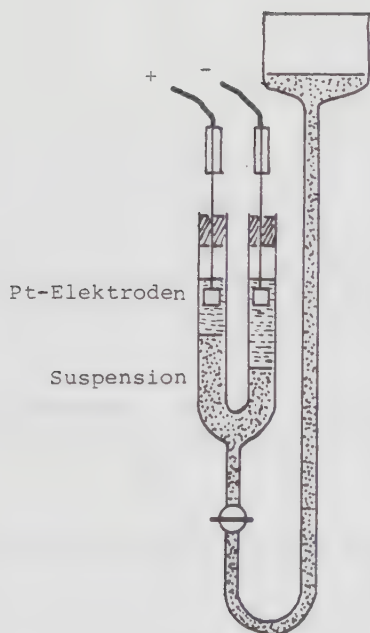


Abb. 5: Apparatur zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes

1.4.3. Ergebnisse

Die Wanderungsgeschwindigkeit (cm/sec) wurde rechnerisch ermittelt, indem der Mittelwert der Verschiebung durch den Mittelwert der Zeit dividiert wurde. Als Wert für die Verschiebung wurde die halbe Höhendifferenz zwischen den Grenzschichten im rechten und linken Schenkel des U-Rohres eingesetzt.

Durch Division der Geschwindigkeit durch die Feldstärke

$$E = \frac{U}{d} \left(\frac{V}{cm} \right)$$

erhielt man die Ionenbeweglichkeit in $cm^2/V \text{ sec}$ und daraus nach vorstehender Formel das Zeta-Potential.

Dieses wurde gegen den pH-Wert aufgetragen; der Schnittpunkt der Kurve mit der Abszisse ist der isoelektrische Punkt.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 3 und Abb. 6 zusammengefaßt.

Tab. 3: Zeta-Potentiale von TiO_2 (P) bei verschiedenen pH-Werten

pH-Werte	ζ (mV)
2,39	+ 3,3
2,70	- 15,2
3,38	- 24,0
3,65	- 28,3
4,80	- 61,0
7,10	- 67,6
7,90	- 64,2

Der isoelektrische Punkt von phosphatbelegtem TiO_2 ist gegenüber unbehandeltem erwartungsgemäß in den sauren Bereich verschoben und liegt bei $pH = 2,4$. Messungen mit kleinerem pH waren nicht mehr möglich, da das Präparat dann sehr stark ausflockte.

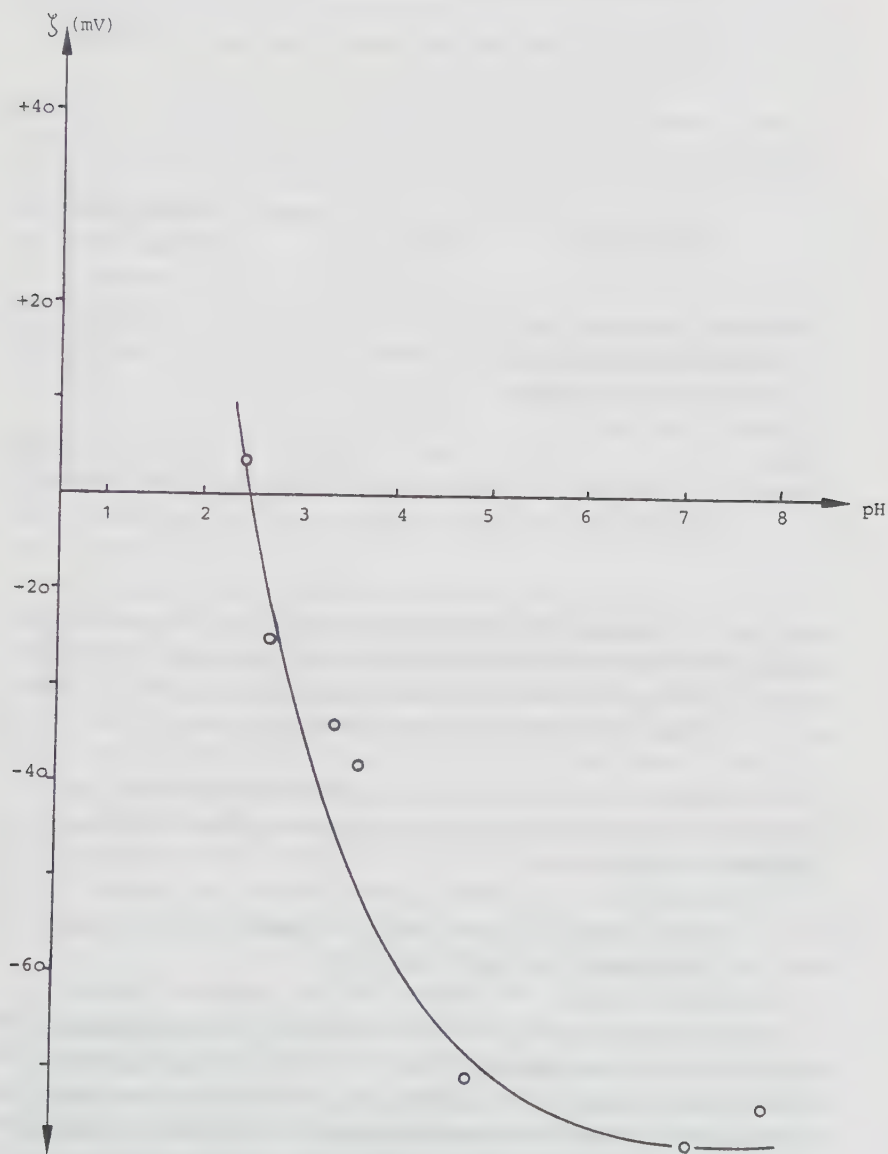


Abb. 6 IEP von phosphatbelegtem TiO_2 (P25/I); bei pH = 2,4

1.5. Zusammenfassung und Diskussion

Für die Phosphatbelegung von TiO_2 mit POCl_3 und H_2O ergaben sich folgende Analysen-Mittelwerte:

Bestimmung	$\mu\text{Mol/g}$	Standardabweichung $\mu\text{Mol/g}$	
Phosphat acidimetrisch	223	26	12 %
Phosphat photometrisch	194	25	13 %
Chlorid acidimetrisch	578	-	
Chlorid mit AgNO_3	612	-	

Es zeigte sich, daß die spektralphotometrisch gemessenen Werte etwas niedriger liegen, als die durch Säure-Base-Titration ermittelten. Dies trifft auch für Messungen zu, bei denen die gleiche Probe nach beiden Methoden untersucht wurde. Ein Grund dafür konnte nicht gefunden werden.

Die Werte deuten jedoch darauf hin, daß die Hälfte des Hydroxylgruppen gegen Phosphat ausgetauscht wurden (theoretischer Wert $220 \mu\text{Mol/g}$).

Für den Chloridgehalt der mit POCl_3 belegten Proben ergibt sich der Mittelwert $600 \mu\text{Val Cl/g TiO}_2$.

Dieser Wert entspricht nicht dem dreifachen Phosphatgehalt, sondern liegt etwas darunter. Der Differenzbetrag kann dadurch erklärt werden, daß bereits bei der Reaktion mit POCl_3 Chlorid gebildet und beim anschließenden Entgasen HCl desorbiert wird. Dieses konnte bei der Reaktion der deuterierten Oberfläche mit POCl_3 als DCl nachgewiesen werden.

Auffallend ist die starke Acidität der Oberfläche, die aus dem Wert für den isoelektrischen Punkt (bei $\text{pH} = 2,4$) und auch aus pK_S -Messungen hervorgeht.

STEINLE (76) hat den pK_S -Wert phosphatbelegter Proben durch Titration mit Adsorptionsindikatoren nach BENESI zu - 3 bestimmt, den der am stärksten sauren Gruppen des unbehandelten TiO_2 zu ca. + 4, während der pK_S -Wert von H_2PO_4^- mit nur 7,12 angegeben wird.

Eine Erklärung für die stark erhöhte Acidität wäre, daß leere d-Orbitale der Ti^{4+} -Ionen Elektronen aus der Phosphatgruppe abziehen und somit deren positiven Charakter erhöhen.

Weiteren Aufschluß über den Bindungszustand des adsorbierten Phosphats (z. B. mögliche Überbrückungen) könnte die quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppen phosphatbelegter Proben ergeben.

Einige von GÜNTHER (77) durchgeführte Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs phosphatbelegter Proben durch Deuteriumaustausch (s. auch Kap. D 4.2.) brachten keine gut reproduzierbaren Ergebnisse, möglicherweise deswegen, weil D_2O selbst im Verlauf von 24 h nicht vollständig mit der Oberfläche reagierte. Da der HD-Austausch in flüssiger Phase durchgeführt wurde, besteht auch die Möglichkeit der teilweisen Ablösung von Phosphatgruppen, was zu Veränderungen an der Oberfläche führen könnte. Die Werte liegen jedoch alle beträchtlich höher als bei Reaktion mit unbehandeltem TiO_2 .

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Hydroxylgruppen ist die thermische Entwässerung und deren mikrogravimetrische Verfolgung. Nach Entgasung bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz brachte das Aufheizen einer phosphatbelegten Probe auf 650°C mit Hilfe eines linearen Temperaturprogramms einen Gewichtsverlust von 14,3 mg/g, entsprechend einem OH-

Verlust des TiO_2 von 1600 $\mu\text{Val/g}$. Die Vergleichswerte für unbehandeltes TiO_2 liegen bei 4 mg/g, das sind 440 $\mu\text{Val/g}$ TiO_2 (3).

Die Bestimmung wurde mit einer elektrischen Mikrowaage der Firma Sartorius, Modell 4102, die an ein Vakuumsystem angeschlossen war, durchgeführt.

Auch hier zeigte sich, daß die phosphatbelegten Proben, wie auch zu erwarten war, einen wesentlich höheren Hydroxylgehalt besitzen.

2. REAKTION MIT VANADAT.

2.1. Adsorption aus wässrigen Ammoniumvanadatlösungen

2.1.1. Einleitung

Die Adsorption von Vanadium (V) ist bisher nur an anderen Oxiden beschrieben worden; z.B. haben VAN REIJEN und COSSEE (78) SiO_2 und Al_2O_3 mit wässriger AmmoniumvanadatLösung behandelt. Beim Erhitzen auf 500°C im Vakuum tritt, so zeigen ihre ESR-Untersuchungen, eine Reduktion zu vierwertigem Vanadium ein, das als tetraedrisch koordiniertes $(\text{VO}_4)^{4-}$ vorliegen soll, nach Zugabe von Wasserdampf treten zusätzlich neue Signale auf, die auf die Bildung von $(\text{VO})^{2+}$ zurückgeführt werden.

Es wurde auch die pH-Abhängigkeit der Adsorption von Vanadat an Eisenoxid (Fe_2O_3) untersucht (79), die dort gemachten Angaben sind aber nicht sehr genau (pH-Bereich für maximale VO_3^- -Adsorption: 4 - 7).

Für das Titandioxid kann man zunächst erwarten, daß Vanadat-Ionen aus wässrigen Lösungen analog zu anderen Anionen wie Phosphat, Arsenat oder Sulfat adsorbiert werden. Jedoch sind die Verhältnisse hier wesentlich komplexer, da Vanadat (V)-Ionen je nach Konzentration, Temperatur und pH als verschiedenen protonierte Monovanadate, Polymere der verschiedenen Kondensationsstufen und schließlich als Vanadyl-Ionen vorliegen können, deren Gleichgewichte die Adsorption sicherlich entscheidend beeinflussen.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, ließe sich jedoch auch eine Adsorption über die Gasphase mit Hilfe des flüchtigen Vanadium-(V)-Oxidchlorids und dessen anschließender Hydro-

lyse durchführen, die analog zur Phosphat-Adsorption mit POCl_3 verlaufen sollte (s. Kap. B 1.1.).

Wegen leicht möglicher Wertigkeitsänderungen des Vanadiums(V) ist nicht nur die adsorbierte Menge von Interesse, sondern auch die Frage, in welcher Form es auf der Titandioxid-Oberfläche vorliegt, ferner die Reduktionsempfindlichkeit der Proben und deren Fähigkeit, Sauerstoff zu chemisorbieren. Ist diese Adsorption wegen leichter möglicher Elektronen-Übergänge über Vanadium erleichtert oder wegen der Blockierung von Hydroxylgruppen, die die aktiven Zentren bei der Sauerstoffadsorption darstellen (47, 48), behindert?

Für die Adsorption aus wässriger Ammoniumvanadatlösungen sei jedoch zunächst ein kurzer Überblick über das Verhalten des Vanadat(V) in Abhängigkeit von der Konzentration und vom pH-Wert gegeben.

2.1.2. Vanadat(V) in wässriger Lösung

In wässrigen Lösungen wird Vanadium(V) generell in tetraedrischer Koordination gefunden, jedoch tritt bei kleinen pH-Werten das oktaedrisch koordinierte Vanadyl-Ion VO_2^+ auf (80).

Einen Überblick über die Existenzbereiche der einzelnen Ionen in Abhängigkeit vom pH und vom Logarithmus der Vanadium-Konzentration gibt Abb. 7 (nach Lit. (81)).

An den Grenzlinien ist der Dissoziationsgrad bei dem jeweiligen Gleichgewicht $\alpha = 1/2$. Die gestrichelten Linien bedeuten einen geschätzten Verlauf, in den schraffierten Gebieten befinden sich mehrere Ionen in größeren Mengen miteinander im Gleichgewicht.

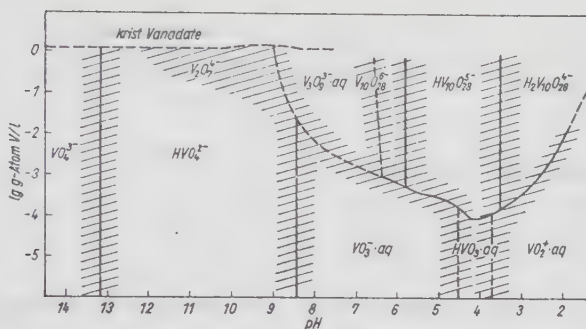


Abb. 7: Existenzbereiche der Vanadat-Ionen in wässriger Lösung

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, liegen im gesamten pH-Bereich monomere Ionen nur bei Konzentrationen von weniger als 10^{-4} g-Atom V/l vor. Mit steigender Vanadatkonzentration und abnehmendem pH nimmt die Kondensationsneigung (Bildung von Polyvanadaten, vor allem di-, tri- und deka-vanadat) zu, um ab pH 3,5 mit der Bildung des Vanadyl-Ions wieder abzunehmen. In diesem pH-Bereich erhält man aus konzentrierteren Lösungen kristallines V_2O_5 .

Aus der verwirrenden Fülle von Protonierungs- und Kondensationsgleichgewichten seien hier die wichtigsten angegeben (nach 82). Die Daten gelten dabei für Raumtemperatur.

Schon im krafig alkalischen Medium, in dem das VO_4^{3-} vorliegt, erfolgt dessen Protonierung:

GLEICHGEWICHT	pH	KONZENTRATION g Atom V/l	lg K
$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HVO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	12,5 - 11	$7 \cdot 10^{-2}$	- 1

und Kondensation zum Divanadat:

$2\text{HVO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + \text{OH}^-$	9,5 - 8,0	$6 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-2}$	- 3,2
--	-----------	-------------------------------------	-------

Das Gleichgewicht liegt zwar noch auf der Seite des Monovanadates, jedoch bedarf es nur einer geringen pH-Erhöhung und die Kondensation beginnt.

$3\text{HVO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$	7,2	$3 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$	30,5
$4\text{HVO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	7,0	0,1	10,3

Bei pH = 7 kondensiert auch das Divanadat zu höheren Kondensationsstufen

$2\text{V}_2\text{O}_7^{4-} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$	10 - 7	$3 \cdot 10^{-3} - 0,2$	19,1
--	--------	-------------------------	------

Die kondensierten Vanadate selbst bilden wiederum viele Protonierungsgleichgewichte aus, um dann schließlich zwischen pH = 7 und pH = 4 in das Dekavanadat überzugehen

$10\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + 12\text{H}_2\text{O}$	7,0 - 3,5	$4 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-2}$	29
---	-----------	-------------------------------------	----

Man kann aufgrund der sehr hohen Gleichgewichtskonstanten annehmen, daß in diesem pH-Bereich ausschließlich Dekavanadat vorliegt, das ab pH 3 ins Vanadylion übergeht.

$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O}$	3 - 2	10^{-2}	7,5
---	-------	-----------	-----

Bei noch kleineren pH-Werten wird dann das dreifach geladene Kation gebildet

$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{VO}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	2,0 - 1,4	$3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$	2,8
--	-----------	-------------------------------------	-----

Die Zeiten, in denen sich die Gleichgewichte einstellen, sind sehr unterschiedlich. Während die Protonierungen sehr rasch verlaufen (83), sind die Kondensationen wesentlich langsamer. Sie benötigen je nach Konzentration und pH-Wert bei Raumtemperatur bis zur endgültigen Einstellung oft mehrere Stunden (84).

In Analogie zur Adsorption von Phosphat und Arsenat (Adsorption als H_2PO_4^- bzw. H_2AsO_4^-) könnte man für die Vanadat-Adsorption an Titandioxid ebenfalls ein adsorbiertes Anion H_2VO_4^- , das Dihydrogenvanadat, erwarten. Der Existenzbereich dieses Anions reicht nach SCHWARZENBACH (83) in sehr verdünnten Lösungen von pH 8 bis pH 4. Aus weniger stark verdünnten Lösungen wird man die Adsorption der für die entsprechende Konzentration und den pH-Wert vorliegenden Polyvanadate erwarten.

In Abb. 8 zeigen die drei ausgezogenen Kurven 1, 2 und 3 die Veränderung des pH-Wertes von Orthovanadatlösung bei Säurezugabe in Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{H}^+/\text{VO}_4^{3-}$, wenn Gleichgewichtseinstellung abgewartet wird. Die gestrichelte Kurve wurde bei Neutralisation von Orthovanadatlösung durch Schnelltitration in einer Strömungsapparatur erhalten.

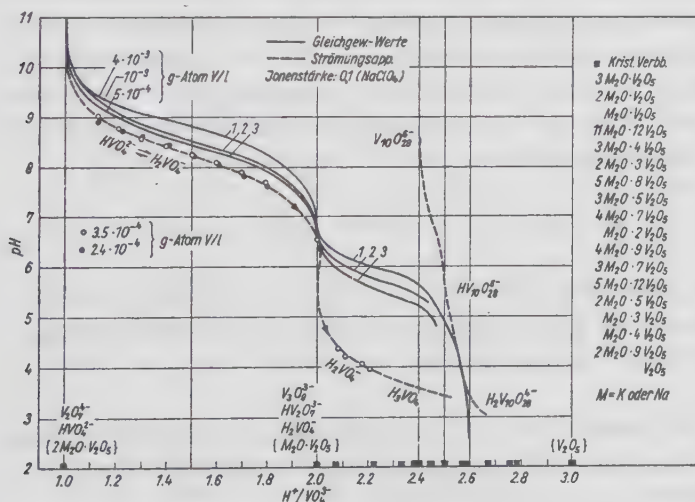


Abb. 8: Protonierungskurven der Vanadate (nach (83))

2.1.3. Experimentelles

Untersucht wurde die Vanadatadsorption an Titandioxid als Funktion des pH-Wertes (T, Konz. konstant) und als Funktion der Konzentration (pH-Wert, T konst., Adsorptionsisotherme). Weiterhin wurde die Adsorption als Funktion der Zeit untersucht (T, Konz., pH-Wert konst.).

Darstellung der Ammoniumvanadatlösungen:

Zwischen 0,5 und 5,5 g trimeres NH_4VO_3 p.a. wurden eingewogen und in einen 1 l-Meßkolben überführt. Das Ammoniumvanadat wurde unter Zugabe von wenigen ml 2n NaOH gelöst. Der Zusatz von Natronlauge war notwendig, da die Löslichkeit bei dem sich durch das Ammonium - Ammoniak Gleichgewicht einstellenden pH zu gering ist. Die so frisch zubereiteten Lösungen wurden vor Gebrauch nun noch mindestens 48 h zur sicheren vollständigen Auflösung des Ammoniumvanadats stehengelassen.

Einstellung des pH-Wertes:

Die Messungen des pH-Wertes der Lösungen für die Adsorption erfolgte mit einem pH-Meter (Glas- und Kalomelektrode; Eichung mit Citrat-Salzsäure-Puffer pH 4,00 $\pm$ 0,02 und Phosphatpuffer pH 7,00, beide Firma MERCK). Die Empfindlichkeit der verwendeten Meßanordnung beträgt $\pm$ 0,01 pH-Einheiten. Die pH-Einstellung erfolgte unter Zugabe von etwa 2,5 m HClO_4 .

HCl und H_2SO_4 können nicht verwendet werden, da:

- HSO_4^- ebenfalls in beträchtlichem Umfang aus wässrigen Lösungen an TiO_2 adsorbiert wird, was bei ClO_4^- ebenso wie bei Cl^- nicht der Fall ist (5).
- Die Verwendung von HCl aufgrund des störenden Einflusses auf die angewandte ferrometrische Bestimmung des Vanadatgehalts nicht möglich ist.

Zur Adsorption wurden je 100 ml einer AmmoniumvanadatLösung verwendet.

Die Variation des pH-Wertes erfolgte in Schritten von etwa einer Einheit. Die so hergestellten Lösungen wurden 5 - 10 min auf etwa 50°C erwärmt, damit die Einstellung der Vanadatgleichgewichte beschleunigt wurde.

Adsorption

Nach Abkühlen der Lösungen auf Raumtemperatur wurde zu jeder Probe genau 1.000 g TiO_2 zugegeben, 75 min geschüttelt und anschließend 15 min zentrifugiert. Zentrifugat und überstehende klare Lösung wurden nun sofort getrennt. Die Konzentration der verschiedenen Lösungen wurde titrimetrisch bestimmt.

Bestimmung der Vanadium V-Konzentration nach JANDER-BLASIUS (85):

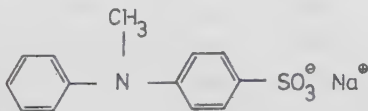
Die Bestimmung des Vanadats erfolgte ferrometrisch:



Als Maßlösung diente eine 0,1 n FeSO_4 -Lösung, die 0,3 n an Schwefelsäure war. Damit die Maßlösung ausschließlich Fe^{2+} enthält, wurde sie vor der Titration über einen Cadmiumreduktor geleitet, in welchem die quantitative Reduktion von etwa vorhandenem Fe^{3+} zu Fe^{2+} erfolgt.

Der Faktor der Maßlösung wurde manganometrisch bestimmt ($F_{\text{FeII}} = 1,0400$).

Als Indikator wurde eine 0,1 %-ige wässrige Lösung von Na-N-Methyldiphenylamin-p-sulfonat verwendet.



In saurer Lösung wird der Indikator bei Fe^{2+} -Überschuß sofort reduziert und die Farbe schlägt von rot über violett nach blaugrün um.

Je nach Konzentration der zu untersuchenden Vanadat (V)-Lösung wurden zwischen 5 und 25 ml mit 100 ml Wasser verdünnt und nach Vorschrift mit der Fe^{2+} -Lösung titriert.

1 ml 0,1 n FeSO_4 -Lösung ($F = 1.000$) $\hat{=}$ 0,1 mMol V (11,699 mg NH_4VO_3)

2.1.4. Adsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die adsorbierte Menge Vanadat wurde für den pH-Bereich zwischen 1,5 und 7,5 bei fünf verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die Adsorptionszeit betrug jeweils 75 min; beim letzten Versuch 24 h. Die Vanadatkonzentrationen wurden vor und nach der Adsorption drei- bis viermal ferrometrisch bestimmt und der Mittelwert gebildet.

Die Ergebnisse der pH-abhängigen Adsorption von Vanadat sind im folgenden tabellarisch und graphisch zusammengefaßt.

Tab. 4: pH-abhängige Adsorption von Vanadat
(Konzentration $4,582 \cdot 10^{-3}$ Mol V/l)

pH (vor Ads.)	zugeg. Säure HClO_4 (ml)	Gleichgewichts- konzentration (mMol NH_4VO_3 /l)	adsorbierte Menge Vanadat ($\mu\text{Mol/gTiO}_2$)
7,30	0,00	2,607	194,4
6,18	0,02	2,550	200,0
5,44	0,03	2,871	168,0
4,76	0,05	3,413	113,8
3,76	0,06	2,789	176,2
2,56	0,12	1,549	300,2

Tab. 5: pH-abhängige Adsorption von Vanadat
(Konzentration $6,032 \cdot 10^{-3}$ Mol V/l)

pH (vor- Ads.)	zugeg. Säure HClO_4 (ml)	Gleichgewichts- konzentration (mmol NH_4VO_3 /l)	adsorbierte Menge Vanadat ($\mu\text{mol/gTiO}_2$)
7,42	0,03 (0,2 n NaOH)	4,148	188,4
6,30	0,00	4,181	185,1
5,41	0,03	4,203	182,9
4,31	0,06	4,579	145,3
3,45	0,09	3,081	295,1
2,34	0,60	4,896	113,6
1,41	5,60	5,052	98,4

Tab. 6: pH-abhängige Adsorption von Vanadat
(Konzentration $2,475 \cdot 10^{-2}$ Mol V/l)

pH (vor Ads.)	zugeg. Säure HClO_4 (ml)	Gleichgewichts- konzentration (mmol NH_4VO_3 /l)	adsorbierte Menge Vanadat ($\mu\text{mol/gTiO}_2$)
7,31	0,35	21,58	316,9
6,01	0,37	21,54	320,6
5,28	0,45	22,74	200,7
4,30	0,50	22,78	196,6
3,21	0,54	21,75	300,3
2,28	1,00	21,30	345,9

Tab. 7: pH-abhängige Adsorption von Vanadat
(Konzentration $4,680 \cdot 10^{-2}$ Mol V/l)

pH (vor Ads.)	zugeg. Säure HClO ₄ (ml)	Gleichgewichts- konzentration (mmol NH ₄ VO ₃ /l)	adsorbierte Menge Vanadat (µmol/gTiO ₂)
6,45	1,75	42,72	416,2
5,23	1,80	42,84	395,4
4,31	2,10	42,37	434,1
3,38	2,15	41,33	547,3
2,47	2,35	40,95	585,2
1,53	5,52	43,20	359,6

Tab. 8: pH-abhängige Adsorption (24 h) von Vanadat
(Konzentration $2,554 \cdot 10^{-2}$ Mol V/l)

pH (vor Ads.)	zugeg. Säure HClO ₄ (ml)	Gleichgewichts- konzentration (mmol NH ₄ VO ₃ /l)	adsorbierte Menge Vanadat (µmol/gTiO ₂)
6,18	2,65	21,39	414,8
5,08	2,72	21,74	380,4
3,95	2,75	21,11	442,7
3,34	2,80	21,24	430,1
2,27	3,10	2,015	2353,0
TiO ₂ war nach der Adsorption rostbraun verfärbt (Fällung von V ₂ O ₅)			
1,49	6,30	19,82	571,8

Der Verlauf der Vanadat-Adsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert ist in Abb. 9 dargestellt.

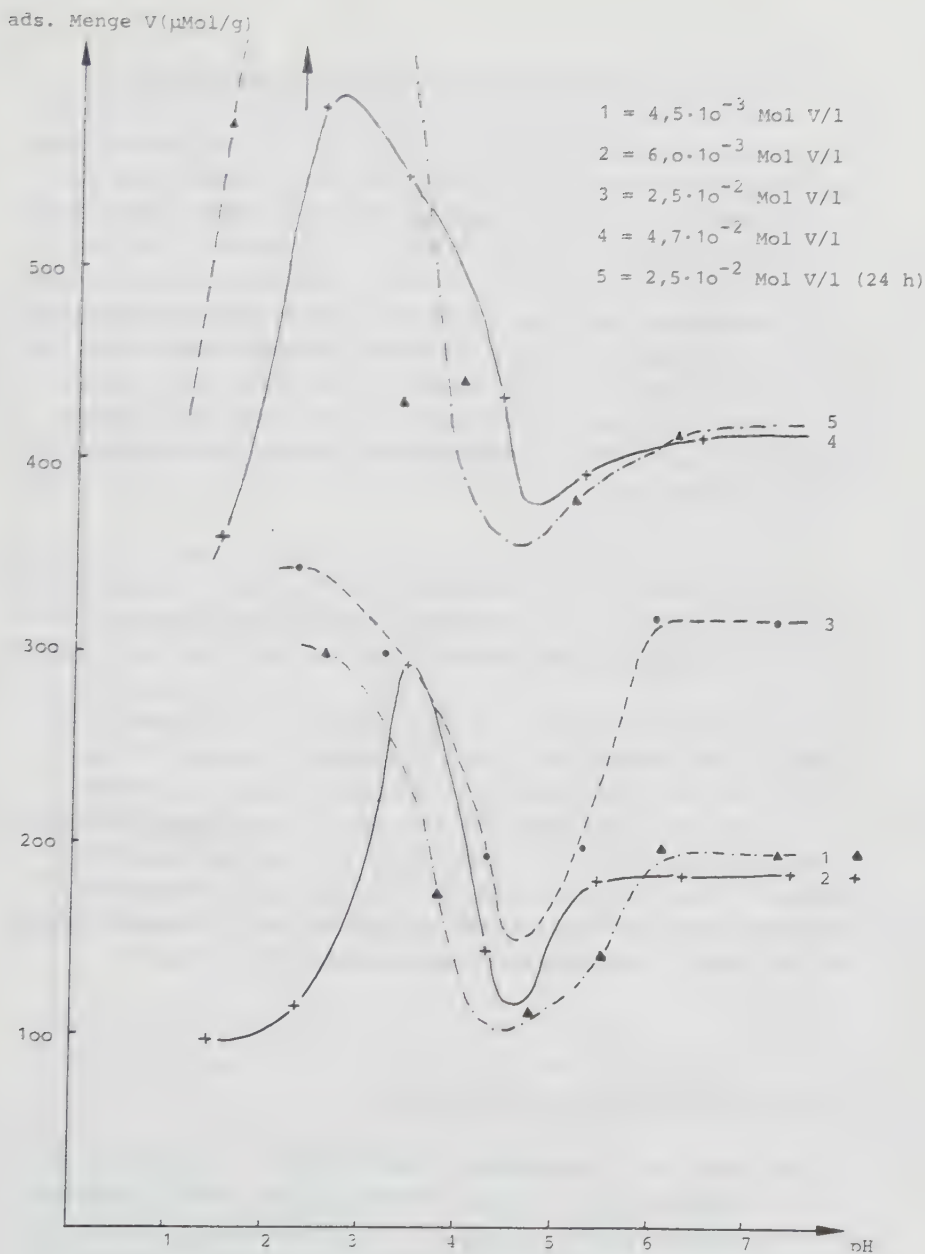


Abb. 9 Adsorption von Vanadat als Funktion des pH-Wertes

2.1.5. Desorptionsverhalten einer vanadatbelegten Probe

Die Titandioxidprobe, die im Versuch mit $2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol V/l bei pH 2,27 und einer Adsorptionszeit von 24 h fast das gesamte Vanadat (V) aus der Lösung adsorbiert hatte, wurde auf ihr Desorptionsverhalten untersucht.

Nach 48-stündigem Schütteln stellte sich in mehreren Desorptionsversuchen mit der gleichen Probe jedesmal wieder ein Wert von 1,8 mMol gelöstem Vanadat/l ein. Das TiO_2 war danach immer noch rostbraun gefärbt. Es handelte sich hierbei also um das Löslichkeitsgleichgewicht des auf der TiO_2 -Oberfläche aufgefällten V_2O_5 .

2.1.6. Adsorption in Abhängigkeit von der Konzentration (Adsorptionsisotherme)

Um die Vanadat-Adsorption an TiO_2 aus wässriger Lösung als Funktion der Konzentration bei konstanter Temperatur, konstantem pH-Wert und konstanter Adsorptionszeit zu messen, wurde eine Ausgangslösung (Stammlösung) hoher Vanadatkonzentration hergestellt (91,2 mMol NH_4VO_3 /l; Ferrometrisch bestimmt). Diese Lösung wurde dann für die verschiedenen Adsorptionsversuche verschieden stark verdünnt. Insgesamt wurde bei sechs verschiedenen Konzentrationen gemessen.

2.1.6.1. Durchführung der Adsorption

Zu je 100 ml der verschieden konzentrierten Lösung wurde etwa 2,5 m HClO_4 gegeben, bis die Lösungen einen pH-Wert zwischen 6,3 und 6,4 aufwiesen. (Einstellung und Kontrolle des pH-Wertes mit Digital pH-Meter). In diesem pH-Bereich weist die pH-abhängige Adsorption relativ geringe Schwankungen auf, so

daß kleine pH-Abweichungen der verschiedenen Lösungen untereinander dennoch einen Vergleich der adsorbierten Vanadatmengen zulassen.

Die Lösungen wurden nach Säurezugabe zur schnelleren Einstellung der Vanadat-Gleichgewichte je 10 min auf 50°C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösungen auf Raumtemperatur wurde genau 1.000 g TiO_2 in jeder Lösung suspendiert. Die Suspension wurde nun 90 min geschüttelt und anschließend 45 min zentrifugiert.

Die Vanadatkonzentrationen der Lösungen wurden vor und nach der Adsorption ferrometrisch bestimmt.

Die Stammlösung konnte unverdünnt nicht zur Adsorption verwendet werden, da bei Säurezugabe bis pH 6,35 orangefarbene Dekavanadinsäure ausfiel (möglicherweise auch Na-Dekavanadat, da zum besseren Lösen des Ammoniumvanadats einige ml 2 n NaOH zugegeben wurden).

2.1.6.2. Ergebnisse

Tab. 9: Konzentrationsabhängige Adsorption von Vanadat bei pH = 6,3 (Adsorptionsisotherme)

Konz. der Lsg. vor Ads. (mMol V/l)	pH	Konz. der Lsg. nach Ads. (mMol V/l)	ads. Menge Vanadat ($\mu\text{Mol/g TiO}_2$)
47,44	6,37	42,49	494,2
28,83	6,39	25,31	350,9
9,620	6,36	6,703	291,6
7,687	6,33	5,770	191,9
5,435	6,32	3,847	161,9
3,624	6,29	2,459	116,5

Der Verlauf der Isothermen ist in Abb. 10 dargestellt.

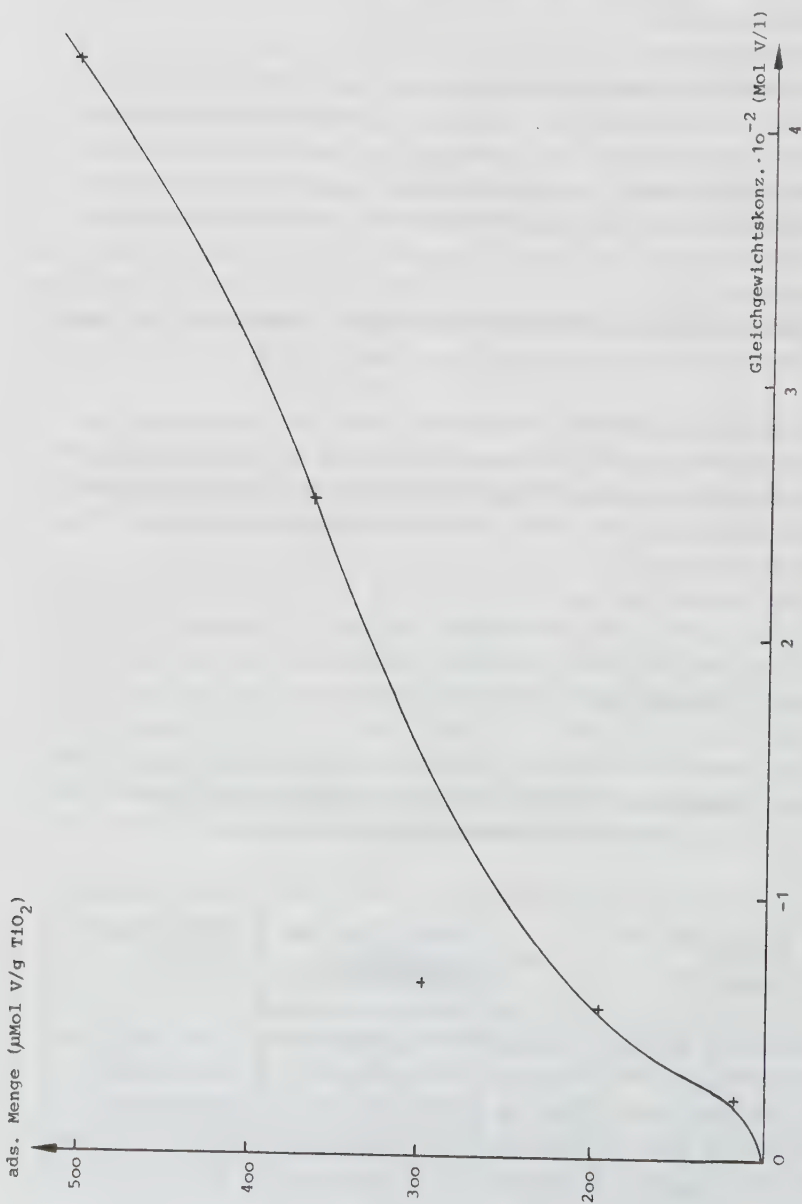


Abb. 10 Adsorptionsisotherme von Vanadat an TiO_2

2.1.7. Adsorption in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit

Um den Verlauf der Vanadatadsorption an Titandioxid als Funktion der Reaktionszeit zu bestimmen, wurden aus 10 ml der Stammlösung von 2.1.6. und 90 ml aqua dest. Lösungen gleicher Konzentration hergestellt (Konz.: $9,0771 \cdot 10^{-3}$ Mol $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{l}$).

Zu jeder dieser Lösungen wurden exakt 0,45 ml etwa 2,5 m HClO_4 gegeben, wodurch sich ein pH-Wert zwischen 6,20 und 6,25 einstellte. Diese Lösungen wurden etwa 30 min auf 50°C erwärmt und vor der Adsorption zwischen 12 h und 16 h bei Raumtemperatur aufbewahrt (Einstellung der Vanadatgleichgewichte).

Zu den Lösungen (100 ml + 0,45 ml 2,5 molare HClO_4) wurden nun je 1.000 g TiO_2 gegeben. Die Suspensionen wurden verschieden lange geschüttelt und anschließend alle gleich lang (20 min) zentrifugiert. Die Endkonzentration der erhaltenen Vanadatlösungen wurden nach Abtrennung des Zentrifugats ferrometrisch bestimmt.

Tab. 10: Zeitabhängige Adsorption von Vanadat ($9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l)
bei pH-Wert = 6,2

pH	Adsorptions- Zeit (o. Zentrif.)	Endkonz. mMol $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{l}$	ads. Menge Vanadat ($\mu\text{Mol/g TiO}_2$)
6,22	1 min	6,958	211,9
6,25	5 min	6,874	220,3
6,22	15 min	6,916	216,1
6,23	30 min	6,456	262,1
6,22	1 h	6,487	259,0
6,25	2,5 h	6,446	263,1
6,25	6 h	6,080	299,7
6,26	24 h	5,578	349,9
6,23	48 h	5,328	374,9
6,20	96 h	5,380	369,7
6,24	290 h (12 d)	5,411	366,5

ads. Menge ($\mu\text{mol V/g}$)

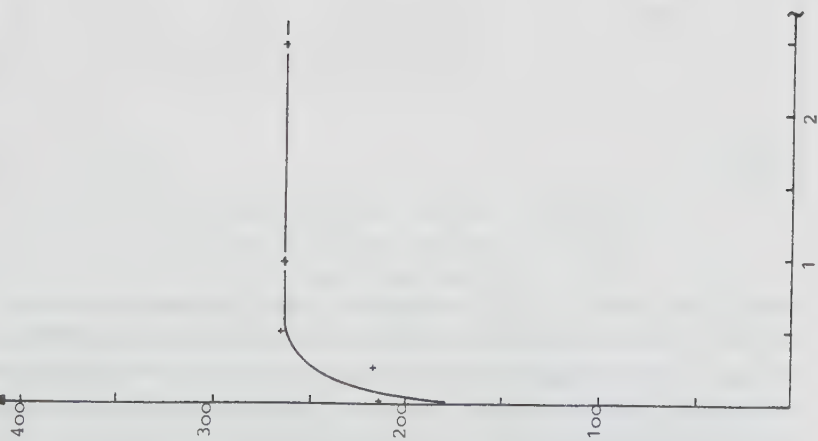


Abb. 11 Adsorption von Vanadat als Funktion der Adsorptionszeit

2.1.8. Zusammenfassung und Diskussion

Adsorption in Abhängigkeit vom pH-Wert

In Tab. 11 ist eine Übersicht über die Ergebnisse der pH-abhängigen Adsorptionen für die vier untersuchten Konzentrationen gegeben (Adsorptionszeit 90 min). Die dabei angegebenen Werte sind teilweise aus den graphischen Darstellungen extrapoliert, also sicherlich mit einem gewissen subjektiven Fehler behaftet, der auf ca. 10 % geschätzt wird.

Tab. 11: pH-abhängige Adsorption von Vanadat an TiO_2

Ausgangskonzentration Mol V/l	Minimum d. Adsorption pH $\mu\text{Mol V/g}$		Maximum d. Adsorption pH $\mu\text{Mol V/g}$		adsorb. Menge für pH > 6 $\mu\text{Mol/g}$
$4,5 \cdot 10^{-3}$	4,6	110	2,5	300	200
$6,0 \cdot 10^{-3}$	4,5	130	3,4	295	190
$2,5 \cdot 10^{-2}$	4,6	150	2,3	345	320
$4,7 \cdot 10^{-2}$	4,7	380	2,5	585	420
$2,5 \cdot 10^{-2}$	4,5	360	2,3	2350	420
(24 h Adsorptionszeit)					

Obwohl die adsorbierte Vanadatmenge stark abhängig sowohl von der Gleichgewichtskonzentration als auch von der Adsorptionszeit ist, ergibt sich für die adsorbierte Menge in allen Fällen ein pH-abhängiger, typischer Kurvenverlauf. Nach diesem läßt sich die Adsorption für die untersuchten Konzentrationen in verschiedene pH-Bereiche einteilen:

1. pH 6 - 7

In diesem Bereich ist die adsorbierte Vanadatmenge für eine bestimmte Konzentration relativ konstant. Je nach Konzentration und Adsorptionszeit ergeben sich Werte zwischen 190 und 420 $\mu\text{Mol V/g}$.

2. pH 6 - 4,5

Hier nimmt die adsorbierte Vanadatmenge kontinuierlich ab, um etwa bei pH = 4,6 ein Minimum zu erreichen. Bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen ist dieses Minimum wesentlich ausgeprägter als bei hohen Konzentrationen.

Die relative Abnahme der adsorbierten Vanadatmenge beträgt bei geringen Vanadatkonzentrationen in bezug auf die adsorbierte Menge im Bereich 1 etwa 50 %, während bei der höchsten gewählten Konzentration sowie der Adsorptionszeit von 24 h die relative Abnahme im Vergleich mit Bereich 1 nur mehr 10 % beträgt.

Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied zur Adsorption von Phosphat, bei der die Isothermen umso steiler ansteigen, je kleiner der pH ist (ca. bis pH 3), aber immer den gleichen Endwert erreichen (ca. 220 $\mu\text{Mol/g}$).

3. pH 4,5 - 2,5

In diesem Bereich steigt die adsorbierte Vanadatmenge mit kleiner werdendem pH stark an. Ein Maximum, das nur durch Schätzungen aus den graphischen Darstellungen bestimmt werden kann, wird zwischen pH 2 und pH 3 erreicht.

Im Vergleich zu Bereich 1 liegt die relative Zunahme der adsorbierten Vanadatmenge relativ unabhängig von der Gleichgewichtskonzentration um 50 %.

Die starke Abhängigkeit von der Adsorptionszeit zeigt sich im letzten Versuch: Innerhalb von 24 h wird fast das gesamte Vanadat aus der Lösung in Form des rot-braunen Vanadiumpentoxids auf die Oberfläche gefällt.

4. pH 2,5 - 1

Die adsorbierte Vanadatmenge nimmt in diesem Bereich rasch ab. pH-Bereiche mit höheren Protonenkonzentrationen wurden nicht untersucht, da die Ausgangslösungen durch Säurezusatz zu stark hätten verdünnt werden müssen. Dadurch wäre kein direkter Vergleich mehr möglich gewesen, da die Konzentration nicht mehr als konstant hätte gelten können.

Läßt man, um die Kurve zu erklären, zunächst einmal die komplizierten Kondensationsgleichgewichte außer acht und betrachtet nur die Protonierungskurve des Orthovanadats (s. Abb. 8, S. 47), so gliedert sich diese Kurve in ähnliche Bereiche wie die bei der Adsorption auftretenden.

Im Bereich 1 (pH 6 - 7) liegt fast ausschließlich H_2VO_4^- vor.

Die bei niedrigen Konzentrationen gemessenen Werte von 200 μMol adsorbiertes Vanadat/g TiO_2 deuten darauf hin, daß zunächst (innerhalb von 15 min) die basischen Hydroxylgruppen gegen das H_2VO_4^- -Ion ausgetauscht wurden, bei längeren Zeiten findet man allerdings höhere Werte (maximal 366 $\mu\text{Mol/g}$). Bei den höheren Konzentrationen von $2,5 \cdot 10^{-2}$ und $4,7 \cdot 10^{-2}$ Mol V/l ist die darüber hinausgehende Menge mit der steigenden Kondensationsneigung der Vanadate bei steigender Konzentration zu erklären. Man erhält auf der Oberfläche kondensierte Vanadate, was sich in einer Gelbfärbung des Titandioxids zeigt.

Bis pH 4,5 (Bereich 2) nimmt die Konzentration des H_2VO_4^- zugunsten der freien Säure ab, ebenso erreicht auch die adsorbierte Menge ein Minimum. Die Protonierung erreicht um pH 4 mit 2,6 Protonen pro VO_4^{3-} eine Grenze und ist aufgrund der

starken Kondensationsneigung nicht mehr weiter verfolgbar. Die relative Abnahme der adsorbierten Menge gegenüber Bereich 1 ist bei den geringen Konzentrationen größer als bei den höheren. Das legt die Vermutung nahe, daß Kondensationsprodukte bei $4,5 \cdot 10^{-3}$ und $6,0 \cdot 10^{-3}$ Mol V/l noch keine Rolle spielen, wohl aber bei $2,5 \cdot 10^{-2}$ und $4,7 \cdot 10^{-2}$ Mol V/l auftreten.

Die nun im Bereich 3 bis pH 2,5 folgende starke Zunahme der adsorbierten Vanadatmenge kann durch Kondensation von in Lösung befindlichem Vanadat mit bereits adsorbiertem Vanadat oder der Adsorption kondensierter Vanadate erklärt werden. Darauf weist die Zunahme der adsorbierten Menge über 200 $\mu\text{Mol/g TiO}_2$ hin, die vor allem bei höheren Konzentrationen deutlich größer wird. Dabei zeigte das TiO_2 eine Gelbfärbung, die in den anderen pH-Bereichen nicht so deutlich auftrat.

Nach einer Adsorptionszeit von 24 h wurde aus der konzentrierten Lösung mit $2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol V/l bei pH 2,3 fast die gesamte, in Lösung befindliche Vanadatmenge adsorbiert. Die dabei auftretende rot-braune Verfärbung des TiO_2 und das Desorptionsverhalten der Probe deuten auf die Fällung von Vanadumpentoxid auf der Titandioxidoberfläche.

Bei pH-Werten kleiner als 2,5 (Bereich 4) erfolgt eine Abnahme der adsorbierten Vanadatmenge. Dies läßt sich durch das verstärkte Auftreten des VO_2^+ -Kations erklären, wodurch die Konzentration sowohl an Monovanadat als auch an kondensierten Vanadaten erheblich abnimmt (s. Abb. 7, S. 45). Das VO_2^+ wird wegen der vergleichbaren oder größeren Protonenkonzentration nur in geringem Maß adsorbiert.

Bei einem pH-Wert um 6,35, bei dem die Adsorption nicht stark pH-abhängig ist, wurde eine Adsorptionsisotherme aufgenommen. Es wurden Vanadatkonzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ und $4 \cdot 10^{-3}$ Mol V/l verwendet. Größere Konzentrationen konnten wegen der starken Kondensationsneigung der Vanadate nicht verwendet werden. Bei einer Konzentration von $9 \cdot 10^{-2}$ Mol V/l fiel be-

reits kristallines Polyvanadat aus. In diesem Konzentrations- und pH-Bereich wird vergleichsweise weniger Phosphat adsorbiert (130 $\mu\text{Mol/g}$). Die Adsorptionszeit von 90 min entspricht noch nicht der zur Sättigung erforderlichen Zeit (s.u.).

Der Verlauf der Isotherme zeigt, daß die Adsorption bei geringen Konzentrationen in eine Kondensation beliebig großer Mengen bei größeren Konzentrationen übergeht. Dies läßt sich gut mit der steigenden Kondensationsneigung der Vanadate mit steigender Konzentration in Einklang bringen, die nach Abb. 5 bei diesem pH schon bei Konzentrationen von 10^{-3} Mol/l einsetzt.

Ein ähnliches Bild zeigt die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Adsorptionszeit bei einem pH-Wert von 6,25 und einer Vanadatkonzentration von $9 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Zunächst wird in der Zeit zwischen 1 min und 15 min die Menge an Vanadat an der TiO_2 -Oberfläche adsorbiert, die etwa der Menge der basischen Hydroxylgruppen auf TiO_2 entspricht. Im weiteren Verlauf setzt dann Kondensation des Vanadats mit bereits adsorbiertem Vanadat ein, denn an der TiO_2 -Oberfläche ist die Vanadatkonzentration in Vergleich zur Lösung erhöht. Der Sättigungswert für die adsorbierte Menge wurde nach ca. 48 h erreicht, wobei diese Größe streng nur für die hier verwendete Konzentration und den eingestellten pH-Wert gilt. Für größere Konzentrationen dürfte sich die Sättigung wegen der erhöhten Kondensationsneigung rascher einstellen.

2.2. Adsorption von Vanadat über die Gasphase

2.2.1. Experimentelles

2.2.1.1. Adsorption

Die Durchführung erfolgte analog zur Phosphat-Adsorption (s. Kap. 1.1.) durch Reaktion der entgasten Probe mit gasförmigem Vanadiumoxidchlorid (m.p. - 77°C, b.p. 127°C), anschliessendem Entgasen und Hydrolyse mit Wasserdampf.

Dabei wird eine Umsetzung mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche erwartet, die zur Bildung eines vermutlich tetraedrisch koordinierten, monomeren Vanadates (V) führen sollte.

Die Versuchsbedingungen dabei waren:

Entgasen der Probe vor der Reaktion, nach der Umsetzung mit VOCl_3 und mit H_2O jeweils 15 h bei 100°C und 10^{-5} Torr.

Umsetzung mit VOCl_3 und H_2O jeweils 7 h bei 100°C.

2.2.1.2. Desorption

0,1 bis 0,2 g der nach obiger Vorschrift behandelten Probe wurden in 50 bzw. 100 ml 0,1 n NaOH suspendiert und die kolloidale Lösung 6 h geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wurde die klare NaOH-Lösung dekantiert. Das vor der Vanadat-Desorption gelblich gefärbte Titandioxid war nun wieder farblos.

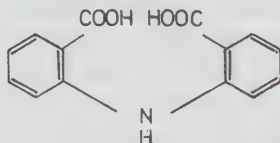
Die Gelbfärbung kann auf kondensierte Vanadate zurückgeführt werden, viel wahrscheinlicher ist jedoch, daß sie durch die Wechselwirkung Ti-O-VO_3 hervorgerufen wird. So sind aus der Literatur (86) eine Reihe gelb gefärbter Heteropolyvanadate (mit P, As, Se, Te, Zr u.a.) bekannt, titanhaltige Heteropolyvanadate sind nicht beschrieben worden.

Zunächst wurde ein Kontrollversuch durchgeführt, der den Nachweis für den quantitativen Verlauf der Hydrolyse des chemisorbierten VOCl_3 erbringen sollte:

Ein Teil der NaOH-Lösung wurde mit HNO_3 angesäuert. Nach Zugabe einiger Tropfen verdünnter Silbernitratlösung konnte kein Chlorid nachgewiesen werden (Erfassungsgrenze $0,05 \mu\text{gCl}^-$).

2.2.1.3. Bestimmung der adsorbierten Vanadatmenge nach (87)

Die Bestimmung wurde spektralphotometrisch mit Vanadox (= 2,2'-Dicarboxydiphenylamin) durchgeführt. Es handelt sich dabei um ein mattgelbes, grünstichiges Pulver, das in heißem Dioxan, heißer 12 m H_2SO_4 und in Alkalilaugen leicht, in Ether, Benzol, Chloroform und Eisessig unlöslich ist.



Vanadox erweist sich in 12 m schwefelsaurer Lösung als ein sehr empfindliches und selektives Reagenz zur spektralphotometrischen Bestimmung des Vanadium (V)-Ions. Die Bestimmungsmethode beruht auf einer Redoxreaktion zwischen dem Vanadium V und dem Vanadox. Die Reagenzlösung, die in der reduzierten Form eine schwach grünliche Farbe besitzt, zeigt in der oxidierten Form eine blaue Farbe.

Als Reagenzlösung diente eine 0,1 %-ige Lösung in 12 m H_2SO_4 (25 mg in 25 ml H_2SO_4).

Ausführung der Bestimmung

5 ml der nach oben erhaltenen alkalischen VanadatLösung wurden in einem 20 ml Meßkolben mit 12 m Schwefelsäure bis fast zur Marke aufgefüllt. Nun wurden 0,16 ml der Reagenzlösung hinzugeben und mit 12 m Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wurde geschüttelt und nach 5 min in 1 cm Küvetten gegen Reagenzblindlösung gemessen.

Zunächst wurde das Absorptionsmaximum der blauen Lösung in 1 cm Küvetten gegen H_2O bestimmt; es lag bei 605 nm. Die Bestimmung wurde bei dieser Wellenlänge durchgeführt.

Aufstellen der Eichgeraden

Es wurde eine Vanadat-Stammlösung hergestellt:

0,2340 g NH_4VO_3 (Merck p.a.) wurden in 1 l Wasser unter Zusatz von wenigen ml 2 n NaOH gelöst (= 2 $\mu\text{Mol/ml}$).

Der Gehalt wurde, wie in Kap. 2.1.3. beschrieben, durch Titration mit 0,01 n $FeSO_4$ -Lösung überprüft.

Als Mittel ergab sich für die Vanadat-Stammlösung ein Gehalt von 1,996 $\mu\text{Mol V/ml}$.

Diese Stammlösung wurde nun so verdünnt, daß das Volumen der gewünschten Menge Vanadat 5 ml nicht überstieg, um die anschließend im 20 ml Meßkolben zugegebene 12 m Schwefelsäure nicht zu stark zu verdünnen.

Es wurde genauso verfahren, wie oben für die Probe beschrieben und aus insgesamt 22 Meßwerten zunächst mit $2 \cdot 10^{-4}$ molarer, dann mit $4 \cdot 10^{-4}$ molarer VanadatLösung die Eichgerade aufgestellt (s. Abb. 12).

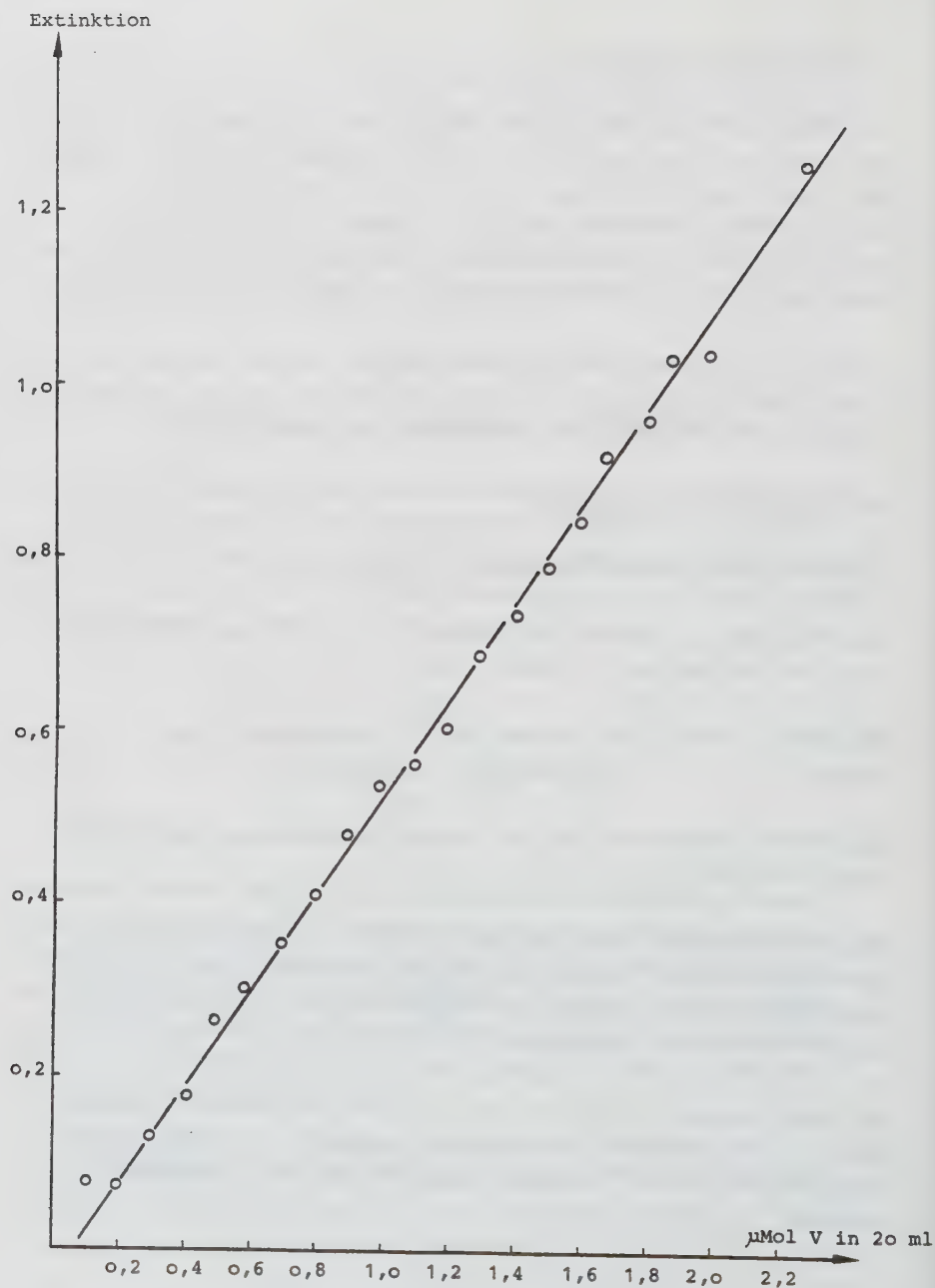


Abb. 12: Eichgerade für die Vanadatbestimmung mit Vanadox
(1 cm Küvette, 605 nm)

2.2.1.4. Bestimmung des Chloridgehaltes

Das zur Hydrolyse der mit Vanadinoxidchlorid belegten Probe verwendete Wasser wurde auf seinen Chloridgehalt untersucht. Dazu wurde es in einem 50 ml Meßkolben aufgefüllt und davon 10 ml mit 0,1 n Silbernitratlösung und potentiometrischer Endpunktsanzeige unter Verwendung einer Silber- und einer Quecksilbersulfatelektrode titriert.

2.2.2. Ergebnisse

Die Ergebnisse zur Vanadatbestimmung sind in Tab. 12 zusammengefaßt.

Da bei diesem Verfahren in einem Ansatz nur eine begrenzte Menge des Produktes hergestellt werden konnte, wurden sechs verschiedene Ansätze (in Tab. 12 mit Proben-Nr. bezeichnet) auf ihren Gehalt untersucht.

Tab. 12: Vanadatgehalt von $\text{TiO}_2/\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$

Probe Nr.	Desorptionszeit (h)	$\mu\text{Mol Vanadat}/\text{g TiO}_2$
1	3	219
2	3	187
	3	198
3	16 (gleicher Ansatz wie 2.)	266
4	6	199
	6	220
5	6	204
	6	200
6	48	253
	48	251

Die Ergebnisse zur Chloridbestimmung sind in Tab. 13 zusammengefaßt:

Tab. 13: Chloridgehalt von $\text{TiO}_2/\text{VOCl}_3$

Probe Nr.	$\mu\text{ValCl/g}$	Mittel
1	616 638 595	616
2	537 544	540
3	645 631	638

Eine Erklärung für den niedrigen Chloridgehalt der Probe 2 konnte nicht gefunden werden.

2.3. Isoelektrischer Punkt des vanadatbelegten TiO_2

Um ein Kriterium dafür zu finden, ob saure oder basische Hydroxylgruppen mit Vanadat reagiert haben, wurde der isoelektrische Punkt von TiO_2 -Proben bestimmt, die über die Gasphase mit Vanadat belegt wurden.

Zur Theorie und Durchführung der Bestimmungen s. Kap. B. 1.4.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 14 und Abb. 14 zusammengefaßt.

Der Elektrodenabstand betrug bei allen Messungen 43 cm.

Tab. 14: Zeta-Potentiale von TiO_2 (V) bei verschiedenen pH-Werten

pH	ζ (mV)
2,00	+ 62,9
2,40	+ 51,2
2,75	- 24,4
2,80	- 9,5
3,10	- 46,2
3,33	- 48,1
3,68	- 68,2
4,20	- 87,8

Der isoelektrische Punkt von TiO_2 , das über die Gasphase mit Vanadat belegt war, liegt bei $\text{pH} = 2,7$ und ist damit gegenüber unbehandeltem TiO_2 stark in den sauren Bereich verschoben.

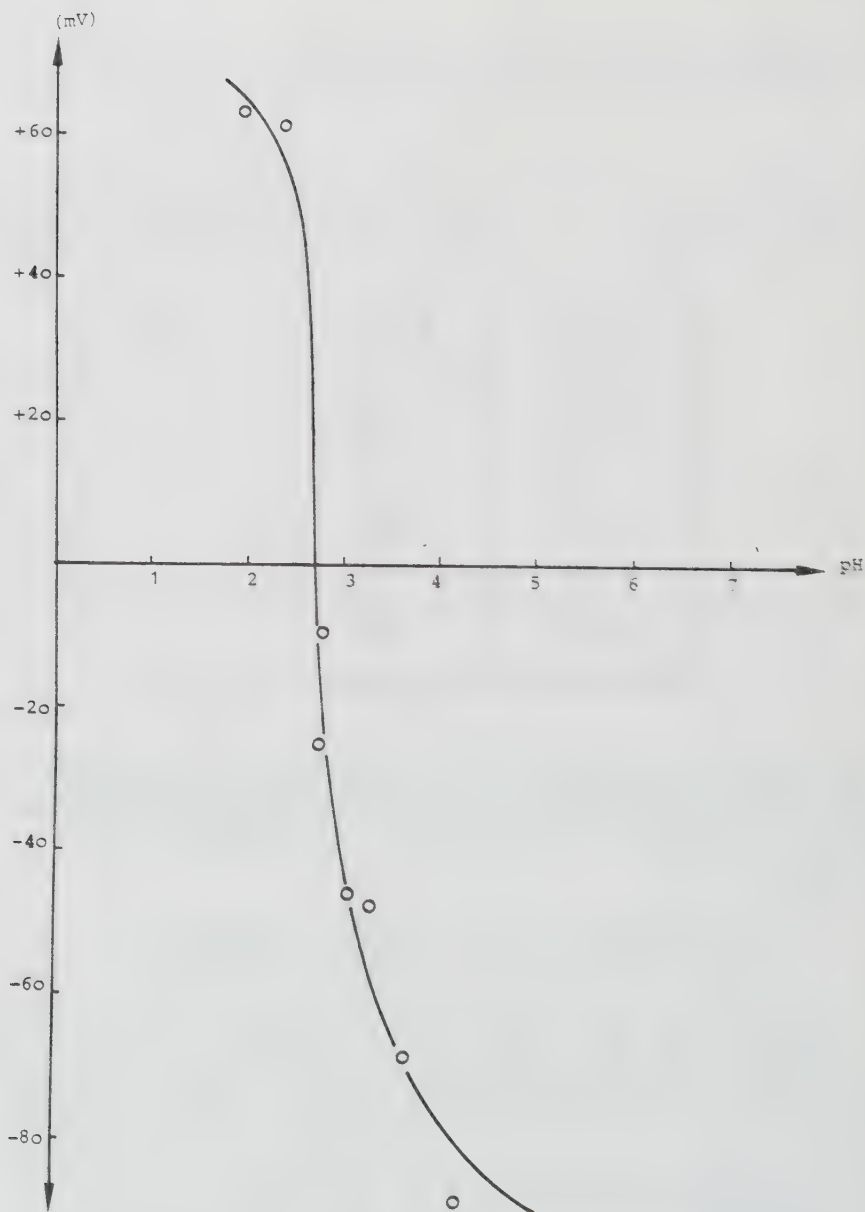


Abb. 13 IEP von vanadatbelegtem TiO_2 (P 25/I), bei $\text{pH} = 2,7$

2.4. Photoelektronenspektren von V (V)- und V (IV)-be- legtem TiO₂

Um Aufschluß zu erhalten über den Bindungszustand des Vanadiums auf der TiO₂-Oberfläche, wurden Untersuchungen mit einem Röntgenphotoelektronenspektrometer durchgeführt (Abkürzung XPS für X-ray-photoelectron-spectroscopy).

Da Vanadium V als Übergangselement sehr leicht seine Wertigkeit ändern kann, wurde bei den XPS-Untersuchungen insbesondere ein Hinweis auf die Wertigkeit des adsorbierten Vanadiums bzw. seine Reduktionsempfindlichkeit beim Entgasen erhofft.

2.4.1. Grundlagen der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Treffen auf eine Probe Röntgenstrahlen, so können von ihr Photoelektronen emittiert werden, deren Energieverteilung spektroskopisch erfaßt wird. Die Methode konnte aber erst auf chemische Probleme angewendet werden (ebenfalls gebräuchliche Abkürzung: ESCA = Elektronenspektroskopie für Chemische Analyse), als seit Anfang der sechziger Jahre leistungsfähige Geräte zur Verfügung standen, die die Energien der Photoelektronen als definierte scharfe Linien abbilden konnten (88).

Grundlage des Verfahrens ist die Wechselwirkung eingestrahelter Röntgenquanten mit der Elektronenhülle der bestrahlten Teilchen. Elektronen können entweder im Valenzband absorbiert werden (Röntgenabsorption) oder die Probe als freie Photoelektronen mit einer bestimmten Energie E_{kin} verlassen. Diese kinetische Energie entspricht näherungsweise der Differenz der Energie der eingestrahelten Röntgenstrahlen $h\nu$ und der Bindungsenergie des Elektrons an den Kern:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind}}$$

Die registrierte kinetische Energie und damit die Bindungsenergie hängt von der Elektronenkonfiguration des betreffenden Atoms ab (89). Die hier wichtige Information des ESCA-Spektrums ist die "chemische Verschiebung". Man bezeichnet damit Unterschiede der kinetischen Energie relativ zu einem Standard, die durch unterschiedliche Elektronendichte am Atom bedingt sind.

2.4.2. Ausführung und Auswertung der Messungen¹⁾

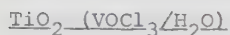
Die Präparate wurden mit einem Klebeband auf den Probenträger aufgebracht und bei 10^{-7} Torr entgast.

Bei der Durchführung der Messungen stellte sich heraus, daß die Proben unter dem Einfluß der Röntgenstrahlen leicht reduziert werden und sich dabei dunkel verfärben. Deshalb mußte eine Aufnahmetechnik mit streifendem Einfall und extrem schneller Registrierung angewendet werden, was zu Lasten der Intensität der Peaks ging.

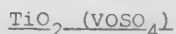
Die Röntgenstrahlen des ESCA-Spektrometers ES 100 (A.E.I.) werden von einer Aluminiumanode erzeugt ($h\nu$ (Al K _{α}) = 1486,6 eV). Für die Auswertung der Spektren wurden alle Peaks auf die kinetische Energie des jedesmal mit aufgenommenen C 1s-Peaks bezogen. Dieser rührt vom Pumpenöl (Polyphenylether) her und wird zu C 1s = 1202,0 eV eingesetzt. In diesem Wert sind die Energieverluste, die das Photoelektron erleidet (Austrittsarbeit) mit ca. 5,4 eV bereits berücksichtigt.

¹⁾ Für die Aufnahme der Spektren danke ich sehr herzlich Herrn. R. Schlögl und Herrn B. Tereczki.

2.4.3. Verwendete Proben und besondere Problematik

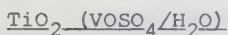


Nach Kap. 2.2.1. hergestelltes vanadatbelegtes TiO₂.



2 g TiO₂ wurden mit ca. 20 ml einer 0,1 m wässrigen Lösung von VOSO₄·5 H₂O (Merck, p.a.) einige Tage unter Lichtausschluß geschüttelt, es wurde filtriert, mit etwas Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Auf der gelblich-grün verfärbten Probe sollte vierwertiges Vanadium adsorbiert sein.



Ein Teil der mit Vanadylsulfat belegten Probe wurde 24 h in 100 ml destilliertem Wasser geschüttelt, filtriert und getrocknet.



Nach Kap. 2.2.1. mit Vanadat belegte Proben wurden 15 h im Hochvakuum bei 470 K ausgeheizt.

Weiterhin wurden als Eichstandards verwendet:

Für V (V) NH₄VO₃ (Merck, p.a.)

Für V (IV) VOSO₄·5 H₂O (Merck, p.a.)

Der entscheidende Peak (V 2p 1/2, 3/2) ist leider schwer zu interpretieren, da diese Region vom O 1s-Signal überlagert wird. Deshalb wurde als "sauerstoff-freie" Verbindung Vanadiumcarbid VC (Fa. Alfa) als Standard verwendet, doch zeigte auch diese Verbindung ein ca. 20 mal höheres O 1s-Signal als das V 2p-Signal.

Eine erneute Messung nach Erhitzen des Vanadiumcarbids im Wasserstoffstrom bei 400°C und Einbringen der Probe unter Stickstoff zeigte keine Veränderung, Erfolg brachte erst eine Messung bei höherer Temperatur (200°C) ($= \text{VC}/\text{H}_2/\text{H.T.}$). Durch seine Verkleinerung dabei wurde der Sauerstoff-Peak eindeutig erkennbar, nach siebenständigem Ausheizen bei 200°C wurde er noch weiter in seiner Intensität vermindert (möglicherweise Desorption von Wasser).

Es wurde dadurch eine eindeutige Zuordnung der Feinstruktur des V 2p-Signals möglich.

2.4.4. Ergebnisse und Interpretation

Die Problematik des Sauerstoff-Peaks wird besonders deutlich in Abb. 16, oberes Bild. Man erkennt, daß alle V 2p-Peaks auf der sehr steilen Flanke des O 1s-Signals liegen. Die Verbesserung der Spektren durch Reduktion des Sauerstoffs bis auf Spuren wird augenscheinlich im Spektrum des Vanadiumcarbids (Abb. 14).

Andererseits läßt sich der ebenso wertvolle 3p-Peak des Vanadiums nicht zur Auswertung verwenden, da er fast mit dem Ti 3p-Peak zusammenfällt (Energieunterschied-Literaturwert ca. 1,8 eV).

Sämtliche ausgemessenen Signale sind in Tab. 15 zusammengefaßt. Wegen der Nähe des Sauerstoff-Signals müssen die Peakhöhen für die Auswertung unberücksichtigt bleiben.

Es wird zugrunde gelegt, daß der Abstand zwischen dem 2p-Singulett- und Triplett-Signal erfahrungsgemäß 7 - 8 eV, weiterhin der Abstand zwischen benachbarten Wertigkeitsstufen 1,4 eV beträgt. Dieser Wert läßt sich durch die Angaben von NORDLING (90) belegen. Rechnet man seine kinetischen

Energien für V (V) = 732,4 eV und V (IV) = 733,4 eV, die mit der Röntgenstrahlung MgK_{α} = 1254,0 eV gemessen wurden, mit Hilfe der Gleichung

$$E_{\text{bind}} = 1254,0 - E_{\text{kin}}$$

auf unser Energiesystem um, so ergibt sich gute Übereinstimmung (Tab. 15).

Danach erhält das Vanadium im Vanadiumcarbid die - durchaus plausible - formale Oxidationsstufe von + 1.

Zum besseren Vergleich sind in Abb. 15 und 16 die über die Halbwertsbreite bestimmten Peakmitten durch senkrechte Linien gekennzeichnet.

Tab. 15: Vanadium-Spektren; Zahlenwerte zu den Abbildungen

Probe	$E_{\text{kin.korr}}$	E_{bind}	Peak	Ox.Stufe
VC	963.6	523.0	V 2p 1/2	+ 1
	970.4	516.2	V 2p 3/2	+ 1
VOSO ₄	959.4	527.2	V 2p 1/2	+ 4
	967.0	519.6	V 2p 3/2	+ 4
NH ₄ VO ₃	957.6	529.0	V 2p 1/2	+ 5
	965.4	521.2	V 2p 3/2	+ 5
Lit. Vanadium + 4	-	520.1	V 2p 3/2	+ 4
Lit. Vanadium + 5	-	521.3	V 2p 3/2	+ 5
TiO ₂ /VOCl ₃ /H ₂ O	963.0	523.6	?	?
	967.4	519.2	} V 2p 1/2	+ 5 ads.
	969.8	516.8		
	976.6	510.0	} V 2p 3/2	+ 5 ads.
	979.0	507.6		
TiO ₂ /VOCl ₃ /H ₂ O 470 K/HV	964.6	522.0	?	?
	968.6	518.0	} V 2p 1/2	+ 4 ads.
	971.0	515.6		
	977.4	509.2	} V 2p 3/2	+ 4 ads.
	980.2	506.4		
TiO ₂ /VOSO ₄	959.4	527.2	V 2p 1/2	+ 4
	963.0	523.6	V 2p 1/2	+ 4 ads.
	967.0	519.6	V 2p 3/2	+ 4
	970.6	516.0	V 2p 3/2	+ 4 ads.
TiO ₂ /VOSO ₄ (H ₂ O)	963.0	523.6	V 2p 1/2	+ 4
	970.6	516.0	V 2p 3/2	+ 4

Abb. 14: ESCA-Spektren V-Eichstandards

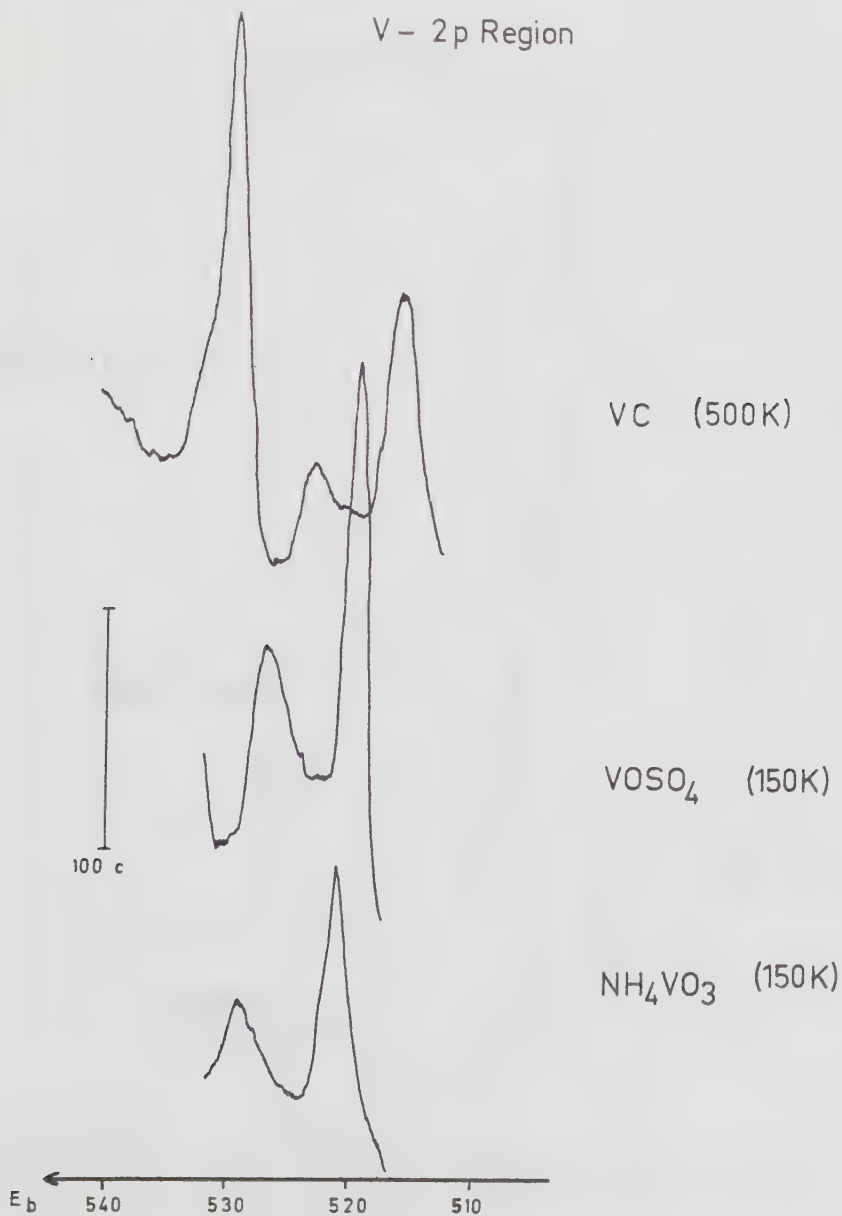


Abb. 15: ESCA-Spektren TiO_2 -Vanadylsulfat

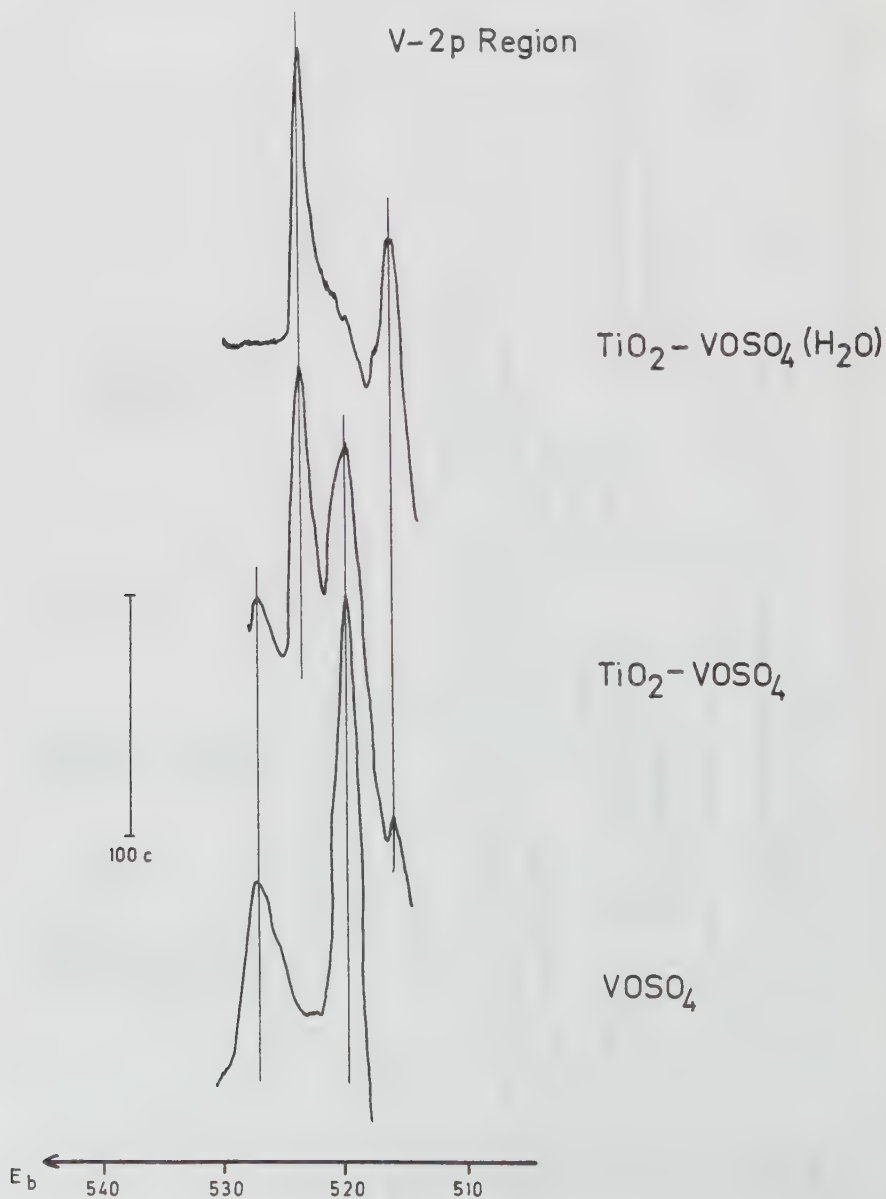
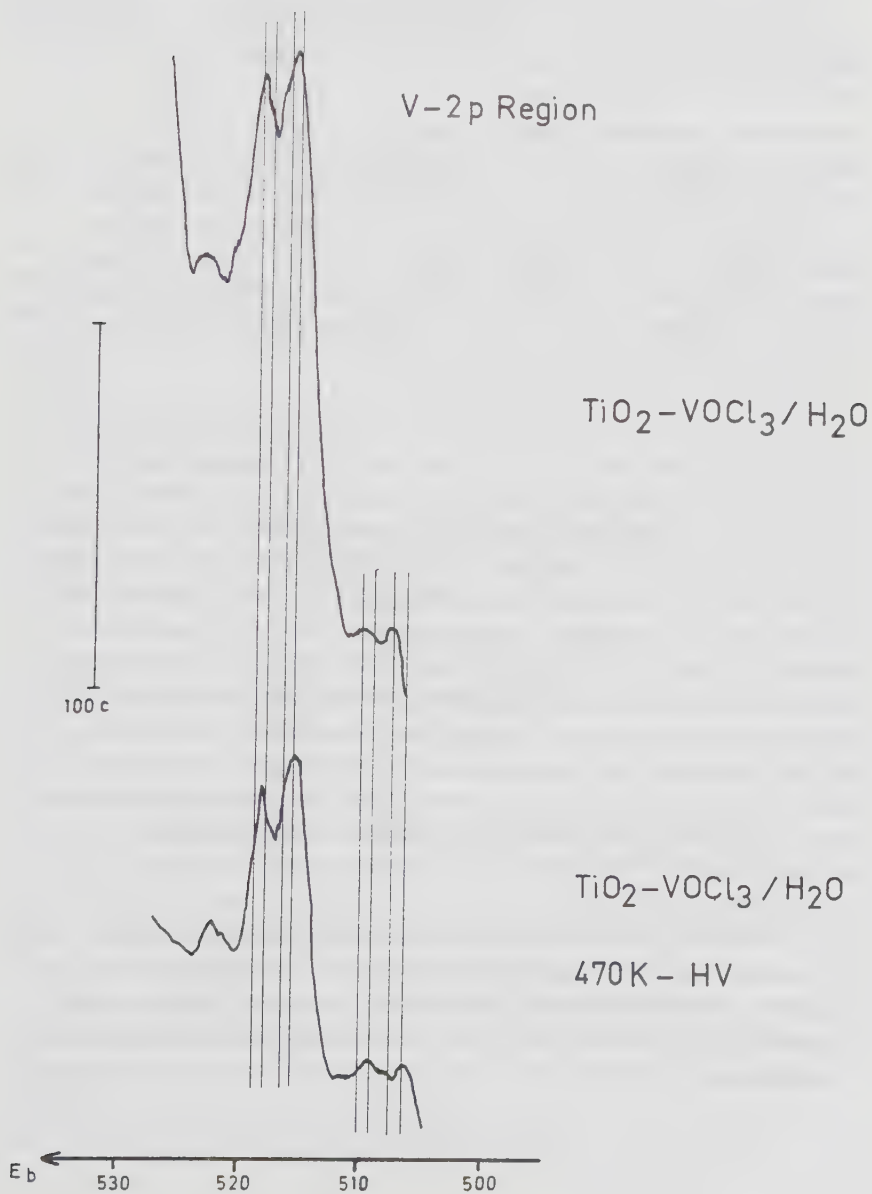


Abb. 16: ESCA-Spektren TiO_2 -Vanadat



In Abb. 15 ($\text{TiO}_2/\text{VOSO}_4$) fällt zunächst auf, daß im mittleren Spektrum statt des erwarteten Dubletts für V 2p 1/2, 3/2 ein Doppeldublett für adsorbiertes Vanadium IV auftritt. Diese Aufspaltung läßt sich nicht durch Annahme verschiedener Oxidationsstufen für Vanadium erklären, es liegen vielmehr zwei verschieden gebundene Spezies vor. Wird das Präparat mit kaltem Wasser ausgewaschen, so verschwindet das dem locker gebundenen Vanadium entsprechende Dublett und zurück bleibt das um 4 eV nach tieferen Bindungsenergien (entspricht höherer Elektronendichte) verschobene Dublett. Diese Verschiebung läßt sich erklären, wenn man für das chemisorbierte Vanadium IV eine Wechselwirkung mit der als Donor wirkenden Festkörperoberfläche annimmt.

Die gleiche Aufspaltung der V 2p Peaks in Doppeldubletts ist auch im Fall des adsorbierten Vanadium V zu beobachten (s. Abb. 16), sie läßt sich auch hier durch die Annahme von zwei verschieden gebundenen Spezies erklären. Würde man diese Aufspaltung von 2,8 eV auf das Vorliegen von zwei verschiedenen Oxidationsstufen zurückführen, würde dies eine Reduktion zum instabilen V^{3+} bedeuten. Außerdem tritt bei der thermischen Behandlung der Probe eine weitere Verschiebung von 1,4 eV in Richtung niedrigerer Bindungsenergie auf. Hier bildet sich unter dem reduzierenden Einfluß der Oberfläche die stabile Oxidationsstufe + 4, während man bei der beobachteten synchronen Verschiebung des Spektrums nach der Temperaturbehandlung zur Annahme der noch instabileren Oxidationsstufe + 2 gezwungen wäre.

Für adsorbiertes Vanadium V ist weiterhin die starke Verschiebung von 10 eV gegenüber dem als Vergleichssubstanz verwendeten Ammoniumvanadat auffallend. Dies ist jedoch nicht ungewöhnlich, sondern wird auch für andere Übergangsmetallverbindungen (z.B. Cu, Ni) auf Titandioxid beobachtet (91).

Die Identifizierung des Vanadium -2p-Dubletts erfolgte aufgrund der Tatsache, daß der Abstand zwischen Singulett- und Triplett-Peak von der Oxidationsstufe unabhängig und immer konstant ist.

2.5. Photochemische Aktivität von vanadatbelegten Proben

Ein Vergleich der photochemischen Aktivität von unbehandeltem TiO_2 und von vanadatbelegten Proben sollte zeigen, welchen Einfluß ein adsorbiertes Übergangsmetall, das durch seine leicht möglichen Wertigkeitsänderungen Elektronenübergänge erleichtern könnte, auf die Oxidationsfähigkeit der belichteten Titandioxidoberfläche hat.

Zur Bestimmung der photochemischen Aktivität wurde die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd mit UV-Licht benützt. Die Mengen des gebildeten Oxidationsproduktes wurden miteinander verglichen und galten als Maß für die Aktivität der Probe.

Der Formaldehyd wurde nach der von STEINLE ausgearbeiteten Methode (76) spektralphotometrisch bestimmt.

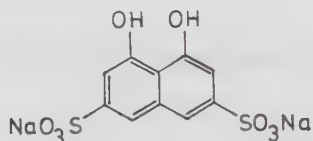
Durchführung der Bestrahlung

Die Bestrahlungsversuche wurden in einem Erlenmeyer-Kolben unter Stickstoff in immer genau gleichem Abstand von der UV-Lichtquelle durchgeführt. Jeweils 100 mg TiO_2 wurden eingewogen und 15 ml Methanol (Merck, p.a.) zupipettiert, die Bestrahlungszeit betrug 7 min.

Nach dem Zentrifugieren wurde 1 ml abpipettiert und zur Bestimmung verwendet.

Bestimmung des Formaldehyds

Formaldehyd bildet mit Chromotropsäure in schwefelsaurer Lösung einen violett gefärbten Komplex (92). Es wurde eine frisch hergestellte 0,5 %-ige wäßrige Lösung des Natrium-



Di-Na-Salz der Chromotropsäure

salzes der Chromotropsäure (Merck, p.a.) verwendet, die Schwefelsäure war annähernd 81 %-ig (3 Volumenteile konz. H_2SO_4 (Merck) und ein Volumenanteil H_2O).

1 ml der Probelösung wurden mit 1 ml Chromotropsäurelösung und anschließend aus der Bürette mit 8 ml 81 %-iger H_2SO_4 versetzt. Nach dem Umschütteln stellte man die Reagenzgläser in ein Wasserbad von 60°C . Nach 20 min wurden sie aus dem Wasserbad genommen und zum Abkühlen eine Stunde beiseite gestellt, da noch ein geringes Nachdunkeln eintreten konnte. Die violettfarbene Lösung wurde in eine Küvette mit 1 cm Schichtdicke gefüllt und die Extinktion bei 570 nm mit dem Photometer (ZEISS, PMQ II) gemessen. Von jeder bestrahlten Probe wurden zwei Bestimmungen durchgeführt und von den gemessenen Extinktionen der Mittelwert gebildet.

Für die Auswertung wurde die Eichgerade nach (76) verwendet.

Ergebnisse:

Die Ergebnisse der Formaldehydbestimmung sind in Tab. 16 zusammengefaßt.

Die Mengen des gebildeten Formaldehyds differieren zwischen den verschiedenen Meßreihen, wahrscheinlich wegen der geringfügigen Änderungen der apparativen Anordnung von einer Meßreihe zur nächsten.

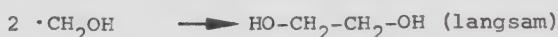
Tab. 16: Photochemische Aktivität von vanadatbelegtem TiO_2

	TiO_2 /unbeh.	$\text{TiO}_2/\text{VOCl}_3$	$\text{TiO}_2/\text{VOSO}_4$
Extinktion	0,760	0,642	0,604
$\mu\text{Mol CH}_2\text{O}$ in 15 ml	10,4	8,9	8,4
Bezogen auf TiO_2 (u)	100	85	80
= 100 %			
Extinktion	0,700	0,630	0,557
$\mu\text{Mol CH}_2\text{O}$ in 15 ml	9,6	8,5	7,5
Bezogen auf TiO_2 (u)	100	90	78
= 100 %			
Extinktion	0,950	0,808	0,722
$\mu\text{Mol CH}_2\text{O}$ in 15 ml	13,1	11,2	9,6
Bezogen auf TiO_2 (u)	100	85	73

Entscheidend ist jedoch nicht die absolute Menge Formaldehyd, sondern das relative Verhältnis der Formaldehydmengen innerhalb einer Meßreihe, das deswegen zum besseren Vergleich auf unbehandeltes Titandioxid = 100 % bezogen wurde.

Es zeigt sich, daß unbehandeltes Titandioxid die größte photochemische Aktivität besitzt und die vanadatbelegten Proben geringere Mengen Formaldehyd bilden.

Diese Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man davon ausgeht, daß photochemisch gebildeten Hydroxylradikale, die durch Reaktion eines Defektelektrons mit einem OH^- -Ion der Oberfläche entstehen (35, 36), das oxidierende Agens der Methanol-Oxidation sind:



In der Literatur werden zwar noch andere Mechanismen diskutiert (93, 94), für die aber ebenso Hydroxylionen benötigt werden.

Auf der unbehandelten Oberfläche stehen wesentlich mehr Hydroxylionen zur Verfügung als auf einer vorbehandelten, was natürlich zu einer Erhöhung der Formaldehydausbeute führt. Es zeigt sich auch, daß das $\text{TiO}_2/\text{VOCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ mehr Formaldehyd entwickelt als das $\text{TiO}_2/\text{VOSO}_4$. Ersteres enthält nur ca. 240 $\mu\text{Mol V/g}$, während letzteres im Überschuß mit 0,1 n VOSO_4 -Lösung behandelt wurde.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die photochemische Aktivität auch bei der Belegung mit anderen Ionen, z.B. Aluminium, abnimmt. Wie die Messungen von DÜNNWALD (95) zeigen, sinkt die Aktivität mit steigendem Aluminiumgehalt der Probe.

Adsorbierte Vanadium-Ionen haben also bei der photochemischen Methanol-Oxidation keinerlei katalytischen Einfluß, sondern eine blockierende Wirkung.

2.6. Zusammenfassung der Vanadatadsorption über die Gasphase

Die Adsorption von Vanadat an TiO_2 erfolgte durch Reaktion mit gasförmigem Vanadiumoxidchlorid, anschließendem Entgasen und Hydrolyse mit Wasserdampf. Die Proben wurden auf ihren Gehalt an Vanadium und vor der Hydrolyse an Chlorid untersucht. Es ergaben sich folgende Analysen-Mittelwerte:

	Standardabweichung
Vanadat (3-6 h Desorptionszeit) 204 $\mu\text{Mol/g}$	$s = 12 \mu\text{Mol/g} = 6 \%$
Vanadat (48 h Desorptionszeit) 257 $\mu\text{Mol/g}$	
Chlorid 600 $\mu\text{Mol/g}$	

Die Menge des adsorbierten Vanadats entspricht ungefähr der Hälfte der Hydroxylgruppen des TiO_2 . Der größte Teil wurde in verdünnter Natronlauge relativ rasch desorbiert, während eine kleinere Menge (ca. 50 $\mu\text{Mol/g}$) stärker haften blieb und sich erst nach längerem Schütteln herunterwaschen ließ.

Die Menge des Chlorids auf VOCl_3 -behandeltem TiO_2 entspricht ungefähr der dreifachen Menge Vanadat, was der Vorstellung einer adsorbierten VOCl_3 -Molekel entspricht.

Der isoelektrische Punkt der vanadatbelegten Proben ist stark in den sauren Bereich verschoben und liegt bei $\text{pH} = 2,7$. Dies deutet auf die Besetzung der basischen Hydroxylgruppen hin, was mit der adsorbierten Menge übereinstimmt.

Die Photoelektronenspektren zeigen, daß zwei verschieden stark adsorbierte Molekeln beim Erhitzen im Vakuum auf 200°C zum Vanadium (IV) reduziert werden. Vergleichsspektren lassen weiterhin schließen, daß die Adsorption von Vanadium (IV) aus wäßriger Lösung zu einer vergleichsweise weniger starken Wechselwirkung mit der Oberfläche führt.

Die photochemische Aktivität des Titandioxids bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd wird durch die Belegung mit Vanadat verringert. Dabei hat dessen Oxidationsstufe offensichtlich keinen Einfluß, es scheint ein Zusammenhang zur adsorbierten Menge zu bestehen.

3. REAKTION MIT WASSERSTOFFPEROXID

3.1. Einführung

Die von KALUZA (29) durchgeführten Versuche lassen vermuten, daß sich auf der Oberfläche des TiO_2 beim Behandeln mit wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösungen peroxidische Gruppen bilden.

Da H_2O_2 stärker sauer als Wasser ist ($\text{pK}_1 = 11,75 \pm 0,02$ (96)) sollte man erwarten, daß basische $-\text{OH}-$ durch $-\text{OOH}-$ Gruppen ausgetauscht werden.

Die durch die Bestimmung der Adsorptionsisothermen erhaltenen Werte lagen zwar über $220 \mu\text{Mol/g}$ (= Zahl der basischen Hydroxylgruppen des TiO_2), jedoch bestätigte die starke Behinderung der Adsorption von H_2O_2 nach Vorbelegung der Oberfläche mit Phosphat die Wirksamkeit der basischen Gruppen.

Ein weiterer Beweis für die Blockierung der basischen Gruppen ist die Tatsache, daß H_2O_2 -behandeltes TiO_2 in einer verdünnten Natriumchlorid-Lösung den pH-Wert durch Austausch von Protonen (saure Oberflächengruppen) gegen Natrium-Ionen der Lösung in den sauren Bereich zu verschieben mag (97).

Weitere Information über die Art und die Stabilität der gebildeten Oberflächenverbindungen sollten durch thermische Zersetzungen der Proben erhalten werden.

3.2. Darstellung der Proben

Ca. 1 g unbehandeltes TiO_2 wurde mit 50 ml einer wäßrigen, ca. 0,2 molaren H_2O_2 -Lösung (1,1 ml 30 %-iges H_2O_2 auf 50 ml Wasser) ca. 3 Stunden bei RT gerührt. Dabei färbte

sich das TiO_2 gelb und flockte aus. Nach dem Zentrifugieren wurde der Niederschlag im Vakuumexsiccator vorgetrocknet und im Hochvakuum bei Raumtemperatur entgast. Es wurde dabei auf Lichtausschluß geachtet, da sich die gelbe Farbe unter Einwirkung von UV-Licht wieder aufhellte.

Da sich die Proben bei den thermischen Zersetzungen bei Temperaturen über 350°C grau färbten, wurden sie vor der H_2O_2 -Behandlung bei 100°C mit Ozon gereinigt, um die kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen zu entfernen. Daraufhin waren sie nach beendeter Zersetzung und Abkühlung weiß gefärbt, die geringe Konzentration des Stabilisators im H_2O_2 bewirkte also keine Verunreinigung der Oberfläche.

Dagegen wurde festgestellt, daß bereits zweiwöchiges Lagern im verschlossenen Glasgefäß die Probe soweit verunreinigt, daß sie sich beim Erhitzen leicht grau färbt. Es wurden daher nur frisch hergestellte Proben verwendet.

3.3. Ergebnisse der thermischen Zersetzungen

Beschreibung der Zersetzungsapparaturen siehe experimenteller Teil.

a) Mit der TÖPLER-Apparatur

Die Probe wurde in isothermen Schritten von 100°C aufgeheizt und die Zersetzungsgase für jede Temperatur durch eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Falle abgepumpt.

Die Gasabgabe begann bei 100°C und war bei ca. 400°C beendet.

In mehreren Versuchen entsprach die abgepumpte Gasmenge insgesamt ca. 80 - 100 $\mu\text{Mol/g}$.

Bei einem Versuch wurden die Gase in einem Kolben gesammelt und massenspektrometrisch analysiert. Es wurde außer Sauerstoff etwas Wasser, CO und CO₂ gefunden, obwohl das TiO₂ anschließend weiß war. Zur genaueren Verfolgung der eigentlich zu untersuchenden Sauerstoffdesorption erweisen sich daher die Meßergebnisse der TÖPLER-Pumpe als zu wenig aussagekräftig.

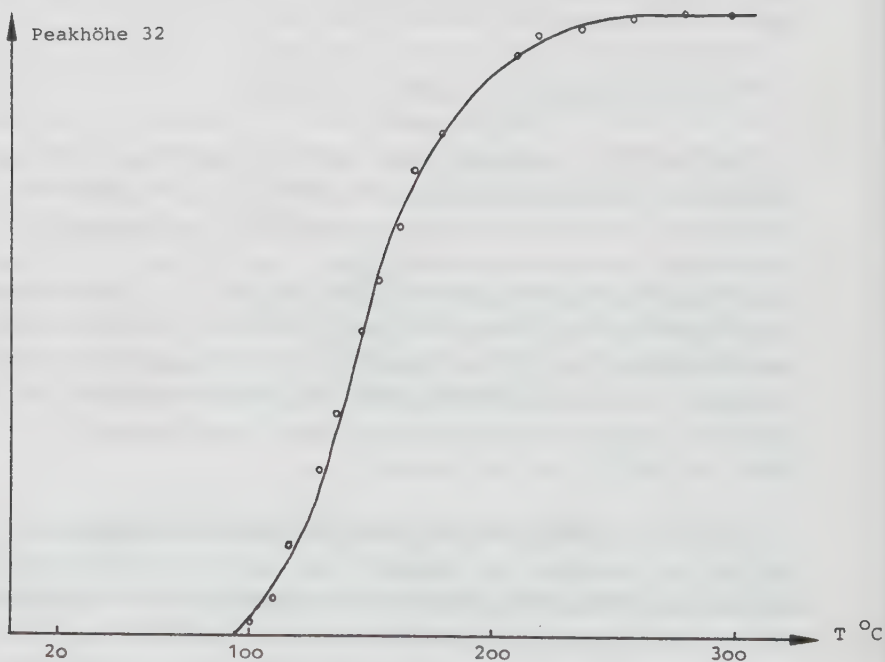
b) Massenspektrometrische Untersuchungen

Die Analyse der Zersetzungsgase läßt annehmen, daß nicht nur Sauerstoff, sondern auch andere Gase desorbiert werden. Zur Verfolgung der Sauerstoff-Desorption wurden temperaturprogrammierte Zersetzungen durchgeführt. Ein U-Rohr an der Apparatur wurde mit Methanol/Trockeneis gekühlt, um desorbiertes Wasser auszufrieren. Dieses macht, wie in den ersten Versuchen beobachtet wurde, den Hauptteil der Gasmenge aus und ließ den Druck so stark ansteigen, daß die MS-Analysen abgebrochen werden mußten (gesamte desorbierte Gasmenge ohne Falle bis 450°C: ca. 500 µMol/g).

Das Massenspektrometer wurde auf die Masse 32 eingestellt und die Durchlaufzeit so gewählt, daß möglichst viele Peaks am Schreiber erhalten wurden (2 - 3 Peaks/min). Die Heizrate des linearen Temperaturprogramms war $\beta = 4,3^{\circ}/\text{min}$, die Einwäge betrug 0,219 g. Vorher wurde die Probe 20 h bei 25°C entgast.

Der Verlauf der Sauerstoff-Desorption ist in Abb. 17 wiedergegeben. Im Gegensatz zur Desorption der gesamten Gasmenge ist die Abspaltung von Sauerstoff bei ca. 250°C bereits beendet.

Abb. 17: TPD $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: Desorption von Sauerstoff



Das Massenspektrum, das am Ende der Zersetzung aufgenommen wurde (s. Abb. 18) zeigt, daß Sauerstoff keineswegs den Hauptanteil der abgespaltenen Gase darstellt. In dieser Darstellung sind die Massenpeaks des Restgases berücksichtigt.

Abb. 18: $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: Gaszusammensetzung nach beendeter Zersetzung



Der Peak 28 ist zum größten Teil auf CO zurückzuführen, denn für Stickstoff beträgt das Peakhöhen-Verhältnis der Massen 14 : 28 ungefähr 1 : 11, während der Peak 14 hier wesentlich kleiner ist, dafür aber der Peak 12 (C aus CO) deutlich zu erkennen ist.

Da die Zersetzung in der mit Schliffett gedichteten TÖPLER-Apparatur durchgeführt wurde, wird die Größe des CO-Peaks und das Auftreten von H_2 wahrscheinlich durch Reaktionsprodukte des Schliffetts hervorgerufen.

Bei einer gesamten Gasmenge von $74 \mu\text{Mol/g}$ kann man aus dem Sauerstoffpartialdruck näherungsweise auf die Desorption von ca. $15 \mu\text{Mol O}_2/\text{g}$ schließen.

Da weder von reinem CO noch von CO_2 ein meßbarer Peak der Masse 32 erzeugt wird, ist der Massenpeak 32 ausschließlich auf O_2 zurückzuführen. Bei der Zersetzung von TiO_2 , das nicht mit H_2O_2 belegt ist, wurde keine Desorption von Sauerstoff beobachtet (vgl. Abb. 25).

In einem weiteren Experiment, das obige Ergebnisse für den Verlauf der Sauerstoff-Desorption bestätigte, wurde nach beendeter Zersetzung die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und die Readsorption von Sauerstoff gemessen.

Bei 5 Torr Sauerstoffdruck konnte keine Readsorption beobachtet werden. Erhitzte man das TiO_2 jedoch unter Sauerstoff erneut auf 350°C , so trat im Verlauf mehrerer Stunden eine Druckverringerung auf. Die adsorbierte Menge wurde in einigen Versuchen nach dem Wiederabkühlen zu $15 \mu\text{Mol O}_2/\text{g}$ bestimmt.

3.4. Bestimmung der Reduktionsäquivalente

Da wegen der Readsorption von O_2 zu erwarten ist, daß H_2O_2 -behandeltes, thermisch zersetztes Titandioxid reduzierende Eigenschaften besitzt, wurden diese in untenstehender Apparatur direkt bestimmt.

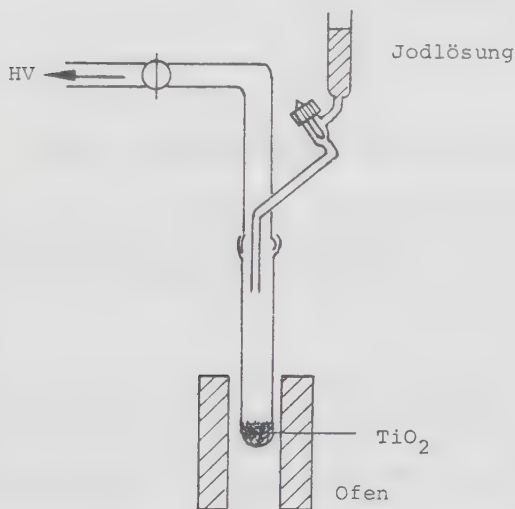


Abb. 20: Anordnung zur direkten Bestimmung der Reduktionsäquivalente von thermisch zersetztem TiO_2 (H_2O_2)

Dazu wurde nach dem Erhitzen auf $350^{\circ}C$ die Probe im Hochvakuum abgekühlt und, ohne daß sie mit Luft in Berührung kam, mit 5 ml 0,01 n Jodlösung versetzt. Um eine mögliche Konkurrenz-

reaktion zwischen Sauerstoff und Jod auszuschließen, wurde in einem neuen Ansatz das Wasser für die Jodlösung ausgekocht und unter Stickstoff abgekühlt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Stickstoff belüftet und eine Stunde unter N_2 gerührt. Das überschüssige Jod wurde gegen $0,01\text{ n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

In fünf Versuchen wurde ein Mittelwert von $38\text{ }\mu\text{Val Red.}\dot{\text{a}}\text{q/g TiO}_2$ gefunden (Fehler ca. 10 %).

3.5. Desorptionsverhalten H_2O_2 -behandelter Proben

Es wurden frühere Beobachtungen (29) bestätigt, daß sich das TiO_2 bei der H_2O_2 -Behandlung gelb färbte und gut ausflockte, während unbehandeltes TiO_2 in wäßriger Lösung sehr stabile Dispersionen bildet.

Im Folgenden wurde nun das Verhalten von Anatas P 25 gegenüber wäßrigen Lösungen von Wasserstoffperoxid ($200\text{ mMol } H_2O_2/1$) untersucht, insbesondere im Hinblick auf die Vorbehandlung des TiO_2 und auf die Desorption des chemisorbierten H_2O_2 .

Unter der Voraussetzung, daß die basischen Hydroxylgruppen mit H_2O_2 reagieren, sollte

1. die Adsorption durch Vorbehandlung mit Phosphat oder Fluorid (Blockierung der basischen OH) zumindest teilweise verhindert werden und
2. das H_2O_2 durch verschiedene Basen wieder desorbiert werden können.

Mit H_2O_2 behandeltes, gelb gefärbtes TiO_2 wurde nach dem Filtrieren und Waschen mit 6 n NaOH versetzt, wobei es sich ent-

färbt. In der alkalischen Lösung wurde versucht, H_2O_2 nachzuweisen. Es wurden zwei verschiedene Nachweise steigender Empfindlichkeit herangezogen:

- a) Nachweis durch Bildung von blauem Chromperoxid aus schwefelsaurer Dichromatlösung und
- b) RIESENFELD-LIEBHAFSKY-Probe (98):
Blaufärbung von neutraler, phosphatgepufferter KJ-Stärke-Lösung. Hier wurde wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Jodids (Luftsauerstoff) immer eine Blindprobe parallel dazu durchgeführt.

Während der erste Nachweis negativ verlief, war Nachweis b) positiv.

Behandelte man das ausgewaschene TiO_2 anschließend wieder mit Salzsäure, so färbte es sich wieder gelb.

In einem weiteren Versuch wurde daher versucht, das mit NaOH behandelte TiO_2 solange mit Wasser zu waschen, bis im Waschwasser kein H_2O_2 mehr nachzuweisen war. Dies führte aber zu keinem Erfolg, da selbst nach 50-stündigem Auswaschen einerseits die RIESENFELD-LIEBHAFSKY-Probe mit der Waschlösung immer noch schwach positiv war, und andererseits die Gelbfärbung bei Säurebehandlung wiederum auftrat.

Wurde das TiO_2 anstatt mit Salzsäure mit überschüssiger konz. Phosphorsäure versetzt, so trat eine andere Reaktion auf: das TiO_2 war weiß gefärbt und man erhielt dafür eine gelbe Lösung. Die gelbe Farbe konnte mit NH_4F -Lösung beseitigt werden.

Weiterhin wurde das H_2O_2 -behandelte TiO_2 anstatt mit Natronlauge mit Ammoniak alkalisch gemacht. Selbst mit konz. NH_3 entfärbte sich das TiO_2 nur sehr langsam. Es konnte auch kein H_2O_2 in der ammoniakalischen Lösung nachgewiesen werden.

Analoge Versuche wurden mit Titandioxid durchgeführt, das mit Fluorid (= $\text{TiO}_2(\text{F})$) bzw. Phosphat (= $\text{TiO}_2(\text{P})$) vorbehandelt war. 1 g TiO_2 wurden mit 100 ml 0,1 n NaF-Lösung bzw. 1 g mit 100 ml 0,05 n H_3PO_4 48 h geschüttelt, abfiltriert und mit möglichst wenig Wasser gewaschen. Es konnte hier mit H_2O_2 ebenfalls Gelbfärbung und Ausflocken beobachtet werden. Den Verlauf der RIESENFELD-LIEBHAFSKY-Probe nach NaOH-Behandlung konnte man hier im Vergleich zur Blindprobe nur als sehr schwach positiv bezeichnen.

Des weiteren waren ähnliche Effekte zu beobachten wie am TiO_2 (u) (Entfärbung und Ausflocken bei NaOH-Behandlung, erneute Gelbfärbung nach Versetzen mit HCl, nur sehr langsame Entfärbung mit Ammoniak).

Es konnte auch bewiesen werden, daß nach der Behandlung mit 6 n NaOH auf dem TiO_2 (u, F und P) noch peroxidische Gruppen vorhanden waren (nach Abtrennen und Auswaschen des Niederschlags Blaufärbung am TiO_2 mit Nachweis b.).

Ein abweichendes Verhalten ergab sich allein beim H_2O_2 -behandelten $\text{TiO}_2(\text{F})$: bei der Behandlung mit überschüssiger Phosphorsäure konnte weder am TiO_2 noch in der Lösung Gelbfärbung beobachtet werden.

Die Ergebnisse sind nachfolgend tabellarisch zusammengefaßt.

Tab. 17: Desorptionsverhalten von H_2O_2 -behandeltem TiO_2

	H_2O_2 -Behandl.	Anschließende Behandl.		H_2O_2 -Nachweis (RIESENFELD- LIEBHAFSKY) in der NaOH	Erneute Säurebehandl. des TiO_2	
		mit NaOH	mit NH_3		mit HCl	mit H_3PO_4
TiO_2 (u)	wird sofort gelb	Entfärbung	nach mehr- stünd. Rüh- ren langs. Entfärbung	positiv	erneut Gelbfär- bung	gelbe Lö- sung, weißes TiO_2
TiO_2 (P)	- " -	- " -	- " -	schwach positiv	- " -	- " -
TiO_2 (F)	- " -	- " -	- " -	äußerst schwach positiv	- " -	keine Gelbfär- bung

3.6. Diskussion

Die H_2O_2 -Behandlung von TiO_2 , wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, sollte zum Austausch der basischen Hydroxylgruppen durch Peroxid führen, was einer Menge von ca. 220 $\mu\text{Mol/g}$ entspricht.

Bei den thermischen Desorptionen wurde mit Hilfe der Massenspektroskopie gefunden, daß nur ein geringer Teil der erwarteten Mengen als molekularer Sauerstoff desorbiert wird (ca. 15 $\mu\text{Mol/g}$). Die Desorption begann bei 100°C und war bei 250°C beendet.

Die geringe Menge ist wahrscheinlich auf die Readsorption von Sauerstoff bei höheren Temperaturen zurückzuführen:

Intermediär gebildetes Ti^{3+} könnte reoxidiert, der geringe Sauerstoffunterschuß des TiO_2 -Gitters durch reaktive Spezies wie atomarer Sauerstoff ausgeglichen werden. Die weitaus überwiegende Menge Desorptionsprodukt wird erwartungsgemäß von Wasser gebildet.

Die Menge der Reduktionsäquivalente konnte jodometrisch zu 38 $\mu\text{Mol/g}$ bestimmt werden. Dabei konnte eine vorherige Reoxidation durch laufendes Absaugen der Zersetzungsgase mit der Hg-Diffusionspumpe ausgeschlossen werden. Dieser Wert liegt etwas höher als der Menge des readsorbierten Sauerstoffs entspricht, wenn die Zersetzung ebenfalls im Hochvakuum durchgeführt wird (ca. 15 $\mu\text{Mol/g}$, 10_2 oxidiert 2 Ti^{3+}).

Das Desorptionsverhalten verschieden vorbehandelter Proben zeigt wiederum die Bedeutung der basischen Hydroxylgruppen: das an unbehandeltem, phosphat- und fluoridbelegtem TiO_2 adsorbierte H_2O_2 läßt sich mit Wasser nur sehr langsam wieder entfernen, durch NaOH wird das Auswaschen beschleunigt, durch NH_3 nicht wesentlich. Man findet aber in jedem Fall sowohl in der Lösung als auch noch auf dem TiO_2 Peroxid. Mit überschüssiger konz. Phosphorsäure können alle peroxidischen

Gruppen von der Oberfläche verdrängt werden, es geht etwas gelbgefärbtes Peroxotitan-Kation $(\text{TiO}_2 \cdot \text{aq})^{2+}$ in Lösung, das durch Fluorid wieder entfärbt werden kann (Bildung von farblosem $(\text{TiF}_6)^{2-}$). Bei $\text{TiO}_2(\text{F})$ tritt deswegen die Gelbfärbung der Lösung gar nicht erst auf.

Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, daß die gelbe Farbe des TiO_2 bei der Chemisorption von H_2O_2 durch die Bildung Ti-O-O-H Gruppen auf der Oberfläche verursacht wird. Es zeigt auch, daß die Titan-Peroxo-Verbindung im Sauren gelb gefärbt, im Alkalischen dagegen farblos ist.

Es handelt sich mit Sicherheit um eine andere Art der Oberflächenverbindung als bei der im nächsten Kapitel untersuchten Photosorption von Sauerstoff, was durch die unterschiedlichen Ergebnisse der Desorptionsmessungen und auch durch die verschiedenen Reflexionsspektren H_2O_2 - bzw. O_2 -behandelter Proben (99) offensichtlich wird.

4. REAKTION MIT SAUERSTOFF

Im folgenden Kapitel wurden Untersuchungen durchgeführt, die Aufschluß geben sollten über die in der Literatur bisher wenig beschriebene Fähigkeit des Titandioxids, ohne UV-Belichtung Sauerstoff, wahrscheinlich als O_2^- zu chemisorbieren.

Die dabei erwarteten Effekte sollten, wenn überhaupt meßbar, sehr klein sein; deshalb wurde an einigen Proben auch die Adsorption an der belichteten Oberfläche gemessen.

Es sollte außerdem der Einfluß des Hydroxylierungsgrades und der Vorbelegung des TiO_2 mit Kationen wie z. B. Al^{3+} oder mit Anionen wie Phosphat, Vanadat oder Arsenat untersucht werden. Die Sauerstoffabgabe bei der thermischen Zersetzung sollte bei den verschiedenen vorbehandelten Proben gemessen werden.

4.1. Vorbehandlung des Titandioxids

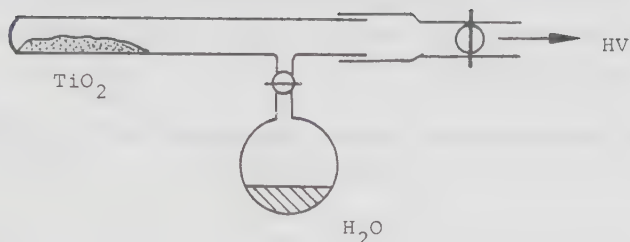
Die Oberfläche der in diesem Abschnitt eingesetzten Titandioxidproben wurden in verschiedener Weise behandelt, für die die unten angegebenen Abkürzungen verwendet werden:

$TiO_2(u)$

Unbehandelter, mit Ozon gereinigter Anatas wurde bei der jeweils angegebenen Temperatur bei 10^{-5} Torr entgast.

$TiO_2(OH)$

Für einige Experimente wurde TiO_2 hydratisiert, indem es bei Raumtemperatur im Vakuum mit Wasserdampf behandelt wurde. Dazu diente das unten skizzierte Probenröhrchen.



Nach Evakuieren und Entgasen des Wassers wurde der Hahn zum Hochvakuum geschlossen und die Probe 16 h hydroxyliert, anschließend 4 h bei RT entgast. Das TiO_2 enthält danach wahrscheinlich noch molekular adsorbiertes Wasser.

Für Bestrahlungsversuche wurde das Verfahren variiert: Ca. 0,5 g TiO_2 wurden in einem Rundkolben in etwas Wasser suspendiert und gut verrührt. Das Wasser wurde mit einem Rotationsverdampfer wieder abgezogen, so daß das Titandioxid sich gleichmäßig an der Kolbenwand verteilte. Anschließend wurde ebenfalls ca. 4 h entgast.

Unter der Voraussetzung, daß das TiO_2 sich genau gleichmäßig an der Wand verteilt - ein sicherlich idealisierter Zustand - kann durch eine Überschlagsrechnung die Schichtdicke berechnet werden:

Volumen des Kolbens: 63 ml (Auslitern mit Wasser)

Fläche des vom TiO_2 bedeckten Kugelabschnittes:

$$F = 2 r \pi h \quad r = 2,5 \text{ cm}$$

$$F = 58 \text{ cm}^2 \quad h = 3,7 \text{ cm}$$

Bei einer Einwaage von 0,5 g errechnet sich aus der Dichte des TiO_2 (ρ Anatas = 3,84) und der Fläche die Schichtdicke 23 μm .

Für die Experimente unter UV-Bestrahlung kann also nicht davon ausgegangen werden, daß die gesamte Einwaage photochemisch wirksam ist. Durch eine Anordnung von mehreren UV-Lampen konnte eine Verbesserung erzielt werden, da das TiO_2 von beiden Schichtseiten belichtet wurde.

Für die Photosorptions-Experimente wurde dieses Verfahren auch auf die anderen vorbelegten Proben angewendet.

$\text{TiO}_2(\text{P})$

Titandioxid wurde über die Gasphase mit POCl_3 belegt und hydrolysiert (s. Kap. B 1.1.). Es enthielt ca. 220 μMol Phosphat/g.

$\text{TiO}_2(\text{V})$

Nach dem in Kap. B 2.2.1. angegebenen Verfahren wurden die Proben analog zum Phosphat mit Vanadat belegt. Auch hier wurden wie beim $\text{TiO}_2(\text{P})$ die basischen Hydroxylgruppen ausgetauscht (ca. 220 μMol V/g).

$\text{TiO}_2(\text{As})$

0,65 g Arsenpentoxid (MERCK) wurden in 100 ml Wasser gelöst; es entsteht eine 0,025 molare Arsensäurelösung, deren Gehalt jodometrisch kontrolliert wurde. (Eine 10 ml-Probe wurde angesäuert und mit überschüssiger Kaliumjodidlösung versetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Mittlerer Verbrauch aus vier Titrationen: 4,56 ml. Damit errechnet sich der Faktor für die Arsensäurelösung zu 0,917).

2 g Titandioxid wurden mit 20 ml dieser Arsensäure verrührt und die Suspension bei 100°C im Trockenschrank getrocknet.

Gehalt des TiO_2 an Arsenat: 230 $\mu\text{Mol/g}$.

TiO₂(Al)

Aluminium-Ionen werden aus Aluminiumhydroxidchlorid-Lösungen hydrolytisch an der TiO₂-Oberfläche adsorbiert. Die Darstellung einer Lösung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung Al(OH)₂Cl erfolgte nach TREADWELL und LIEN (100) durch Auflösen von 1,349 g (0,05 Mol) Aluminium (p.a.) in 50 ml 1n HCl unter Zusatz eines Tropfens Quecksilber. Die entstehende Lösung wurde auf 100 ml aufgefüllt.

Zu der so bereiteten Lösung wurden 1,5 g TiO₂ gegeben. Da sich das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt (4), wurde die Lösung 14 Tage geschüttelt. Nach dem Zentrifugieren wurde die Probe 12 h bei 100°C getrocknet.

Wie die von DÜNNWALD (95) durchgeführten komplexometrischen Bestimmungen des Al-Gehaltes zeigen, werden unter diesen Bedingungen rund 600 µMol Al/g adsorbiert.

Später wurden von ihm dankenswerterweise Proben zur Verfügung gestellt, deren Gehalt er zu 635 µMol Al/g ermittelt hat.

Blaues TiO₂

Titandioxid wird bei UV-Bestrahlung in methanolischer Suspension unter Stickstoff photochemisch reduziert und färbt sich dabei unter Bildung von Ti³⁺ blau.

Es wurden ca. 1 g in 50 ml Methanol p.a. suspendiert und ca. 15 h bestrahlt. Anschließend wurde das Methanol mit der Ölpumpe abgezogen und das blaue TiO₂ bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Unter Stickstoff wurde die Probe in ein Porzellanschiffchen gefüllt und bei Raumtemperatur entgast.

Später wurde das blaue Titandioxid direkt an der Adsorptionsapparatur hergestellt, indem auf TiO₂ im Reaktionsröhrchen im Vakuum Methanol destilliert wurde, das nach dem Bestrahlen wieder abgezogen wurde. Dadurch konnte eine teilweise Reoxidation beim Umfüllen ausgeschlossen werden.

TiO₂(MeOH/O₂)

Ca. 1 g TiO₂ wurde über Nacht in 50 ml Methanol unter Sauerstoff bestrahlt. Das Produkt, das weiß geblieben war, wurde im Sauerstoffstrom eingetrocknet und ca. 3 h bei Raumtemperatur im Hochvakuum unter Lichtausschluß entgast.

4.2. Reinheit des Sauerstoffs

Der für die Adsorption verwendete Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, über konz. Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrocknet und in den Vorratskolben eingefüllt. An der Massenspektrometer-Apparatur wurden evtl. Verunreinigungen vor dem Einfüllen außerdem noch durch Ausfrieren bei 77 K entfernt.

Eine massenspektrometrische Analyse zeigte, daß der so vorbereitete Sauerstoff außer zu vernachlässigenden Anteilen an Stickstoff keine erkennbaren Verunreinigungen enthielt.

4.3. Ergebnisse

4.3.1. Adsorptionsversuche an der Massenspektrometer-Apparatur

Die Messungen wurden in der Weise durchgeführt, daß bei geschlossenem Hahn zur Probe 3 - 5 Torr Sauerstoff in die Apparatur gegeben und anschließend in den Probenkolben expandiert wurden.

In einigen Versuchen wurde der Druck bestimmt, der sich bei Expansion in den leeren Probenkolben einstellt; das Volumen des Titandioxids bei den eigentlichen Adsorptionsexperimenten

konnte vernachlässigt werden. Dadurch konnte auch eine sehr schnelle Adsorption mit erfaßt werden.

Weiterhin wurde in einer Meßreihe ermittelt, mit welcher Empfindlichkeit die Anordnung arbeitet und die am BARATRON-Manometer mit Hilfe des angeschlossenen SERVOGOR-Schreibers registrierten Druckdifferenzen in Torr umgerechnet (s. Tab. 18).

Tab. 18: Eichung des Schreibers für Adsorptionsmessungen

Anfangsdruck (Torr)	Enddruck (Torr)	Δp (Torr)	mm Schreiber	Torr $\cdot 10^{-3}$ / mm
3,60	2,65	0,95	101	9,4
2,65	1,73	0,92	99	9,2
3,42	3,00	0,42	46	9,1
3,00	2,57	0,43	47	9,1
5,00	4,25	0,75	81	9,3
4,25	3,30	0,95	100	9,4

Mittelwert: 1 mm Schreiberausschlag entsprechen $9,2 \cdot 10^{-3}$ Torr. Bezogen auf das Volumen ohne Reaktionskolben entsprechen dem 0,2 μMol Gas.

Der Temperaturfehler wurde ebenfalls berücksichtigt: 1°C Änderung der Raumtemperatur entsprach 1 mm Schreiberausschlag. Die Meßgenauigkeit wurde somit auf $\pm 0,2 \mu\text{Mol}$ Gas geschätzt.

TiO₂(u)

Im Verlauf einer Stunde konnte an 0,5 g TiO₂, das bei Raumtemperatur entgast wurde, keine Sauerstoffadsorption beobach-

tet werden. Unter UV-Belichtung wurden dagegen 16 $\mu\text{Mol/g}$ adsorbiert (s. Abb. 23).

$\text{TiO}_2(\text{OH})$

Auch hydratisiertes TiO_2 zeigte keine meßbare Dunkeladsorption (möglicherweise ganz geringe Menge?) von Sauerstoff.

Wurde dagegen mit UV-Licht bestrahlt, so adsorbierte die Probe innerhalb von fünf Stunden 16,2 $\mu\text{Mol O}_2/\text{g}$.

Da der Druck auch weiter, wenn auch nur sehr langsam abnahm, wurde der nächste Versuch über 8 h ausgedehnt.

Adsorption: 19,1 $\mu\text{Mol/g}$. Danach war keine weitere Druckabnahme zu beobachten. Der Adsorptionsverlauf ist in Abb. 21 wiedergegeben.

Die gleiche Probe wurde anschließend 24 h bei Raumtemperatur unter wasserdampfgesättigtem Stickstoff aufbewahrt und 1 h entgast.

Unter Belichtung konnte eine erneute Adsorption von 10,8 $\mu\text{Mol/g}$ festgestellt werden.

In keinem Fall (auch bei allen folgenden Experimenten) konnte eine schnelle Adsorption beobachtet werden, die Druckreduktion bei Expansion in den Probenkolben entsprach immer genau dem Blindwert ohne Proben.

Um die Wirksamkeit der Hydroxylierung zu prüfen, wurde eine Probe 20 h bei 500°C entgast. Es war weder ohne noch mit UV-Belichtung eine Adsorption meßbar.

$\text{TiO}_2(\text{Al})$

Das Adsorptionsverhalten von aluminiumbelegtem TiO_2 ist in Abb. 22 wiedergegeben.

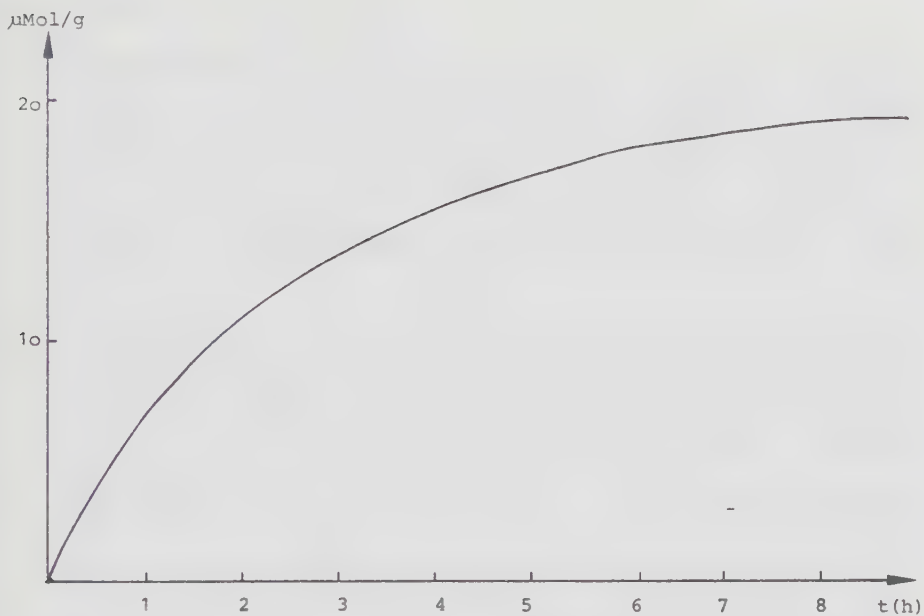


Abb. 21 Sauerstoffadsorption von $\text{TiO}_2(\text{OH})$

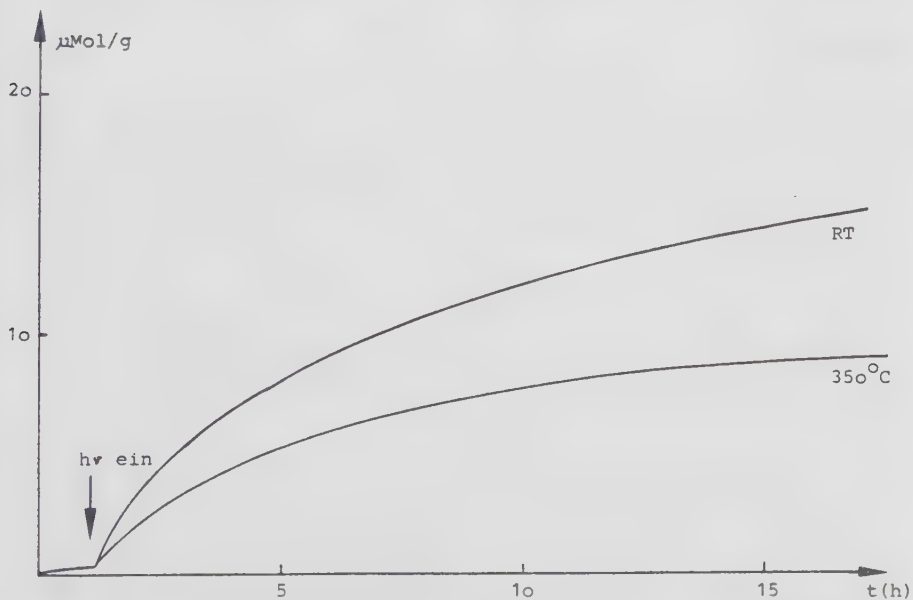


Abb. 22 Sauerstoffadsorption von $\text{TiO}_2(\text{Al})$

Es zeigte sich, daß die Photosorption durch Aluminium-Hydroxokomplexe nicht oder nur wenig behindert wird (Adsorption von $15 \mu\text{Mol O}_2/\text{g}$). Hier wird aber auch wieder der Einfluß der Hydroxylgruppen deutlich: Nach zweistündigem Ausheizen auf 350°C wird wesentlich weniger adsorbiert ($9 \mu\text{Mol/g}$) und nach 16-stündigem Entgasen bei 500°C findet keine meßbare Adsorption mehr statt.

In den ersten beiden Fällen konnte möglicherweise eine bisher nicht beobachtete, geringe Dunkeladsorption festgestellt werden, die Effekte sind allerdings sehr klein (weniger als $1 \mu\text{Mol/g}$).

TiO_2 (As), (P) und (V)

Durch Belegung mit Anionen ist die Photosorption von Sauerstoff offensichtlich stark behindert, es konnte maximal ein Drittel der Menge gebunden werden, die an unbehandeltem TiO_2 adsorbiert wird (s. Abb. 23).

Blaues TiO_2

Im ersten Versuch wurde 1 g blaues TiO_2 unter Stickstoff abgefüllt und bei RT entgast. Bei $1,7 \text{ Torr}$ Sauerstoffdruck ergab sich innerhalb von ca. 12 h eine Adsorption von $8 \mu\text{Mol/g}$ (Kurve a) in Abb. 24), die Probe war anschließend noch hellblau gefärbt.

In einem weiteren Versuch wurde das direkt an der Apparatur dargestellte blaue Titandioxid mit wasserdampfgesättigtem Stickstoff hydroxyliert und entgast, bis der Druck in der Apparatur bei 10^{-4} Torr konstant blieb (ca. 4 h). Bei einem Sauerstoffdruck von 3 Torr war die Adsorption nach ca. 11 h bei $7 \mu\text{Mol/g}$ beendet (Kurve b) in Abb. 24), das TiO_2 blieb auch weiterhin noch schwach blau gefärbt, in einem Versuch sogar über einen Zeitraum von vier Wochen. Nachdem die Probe der Luft ausgesetzt wurde, hatte sie sich über Nacht vollkommen entfärbt.

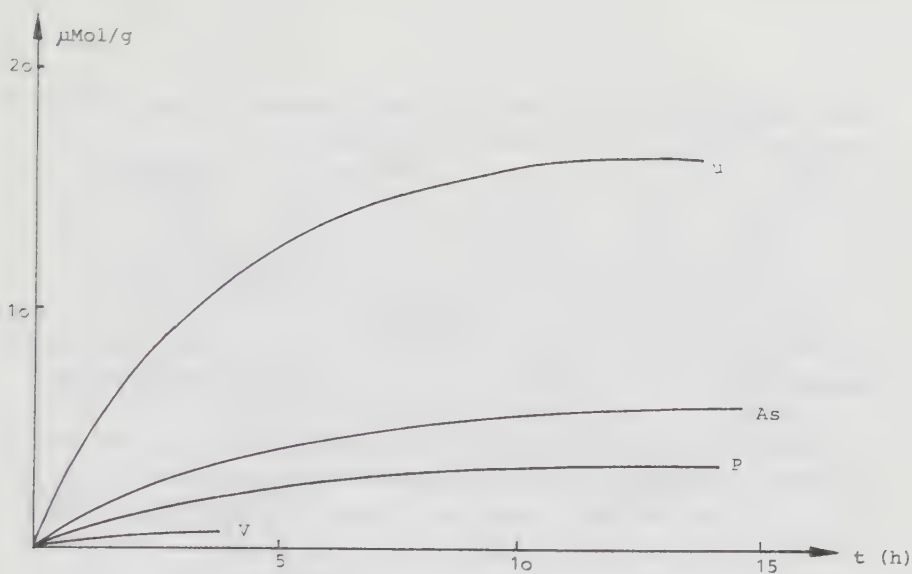


Abb. 23 Sauerstoffadsorption an $\text{TiO}_2(\text{u})$, (As), (P) und (V)

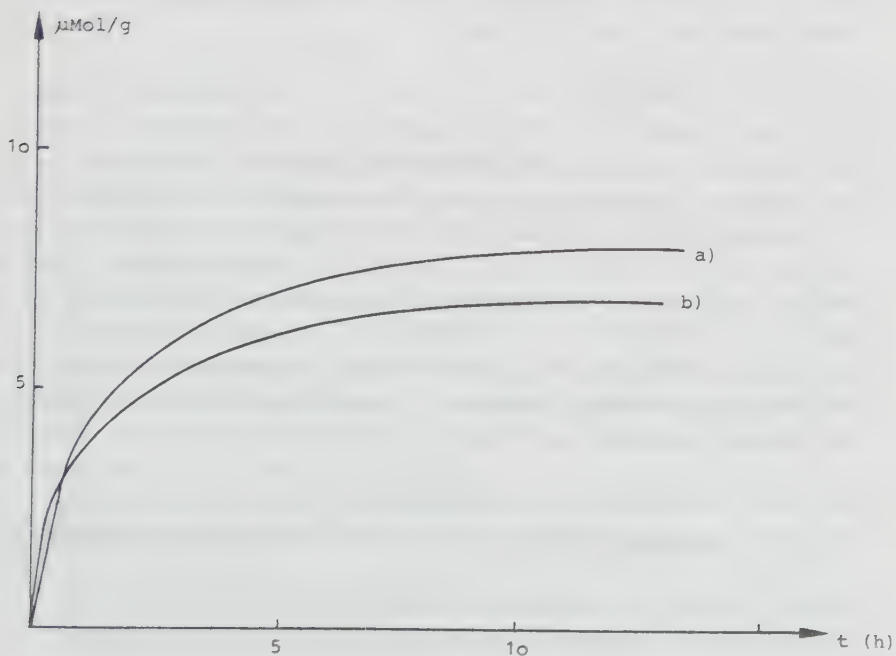


Abb. 24 Sauerstoffadsorption an blauem TiO_2

Die Adsorption scheint anfangs einen linearen Verlauf zu nehmen, um später immer langsamer zu verlaufen.

4.3.2. Weitere Ergebnisse zur Reoxidation des blauen TiO_2

Das Verhalten des TiO_2 bei der Adsorption von Sauerstoff steht im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Reoxidation aus Lösungen.

KALUZA (29) erhielt nach photochemischer Reduktion mit Methanol bei der jodometrischen Titration bis zur Weißfärbung des TiO_2 $110 \mu\text{Mol Ti}^{3+}/\text{g}$. Dieser Wert konnte ferrimetrisch von DÜNNWALD (95) bestätigt werden.

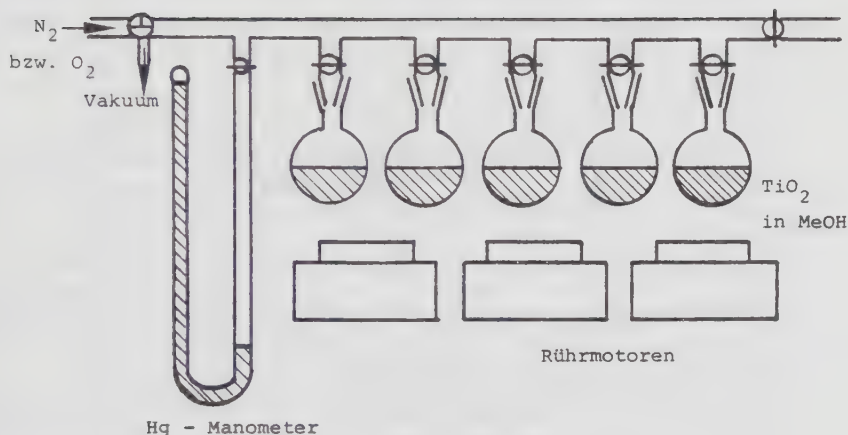
Da in den vorhergehenden Experimenten das TiO_2 noch blau gefärbt war, als kein Sauerstoff mehr adsorbiert wurde, folgt daraus, daß unter diesen Bedingungen keineswegs alle Ti^{3+} -Ionen reoxidiert werden können.

Da sich aber andererseits blaues TiO_2 an Atmosphärenluft ziemlich rasch wieder weiß färbt, spielen bei der Reoxidation mit Luftsauerstoff bisher noch unbekannte Parameter eine Rolle. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Reoxidation vom Sauerstoffdruck abhängt, dem das blaue TiO_2 ausgesetzt wird.

Deshalb wurde in unten skizzierter Apparatur in jedem Kölbchen ca. $0,250 \text{ g TiO}_2$ in 15 ml Methanol suspendiert und 15 h unter Stickstoff mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wurde das Methanol im Vakuum abgezogen und einige Stunden bei Raumtemperatur evakuiert.

Aus einem Vorratskolben wurde dann auf jede Probe über P_2O_5 getrockneter Sauerstoff mit jeweils steigendem Druck gegeben.

Um den Verlauf der Reoxidation beschreiben zu können, wurde eine relative Farbskala aufgestellt, deren Endpunkte durch



Anordnung zur Reoxidation des blauen TiO_2 unter variablem O_2 -Druck.

blaues TiO_2 (Wert 10) und unbehandeltes, weißes TiO_2 (Wert 1) gegeben sind. Eine Probe wurde als Vergleich jeweils im Vakuum aufbewahrt. In verschiedenen Zeitabständen wurde durch Farbvergleichsbestimmungen mit dem Auge versucht, den Proben einen Farbwert zwischen 1 und 10 zuzuordnen.

Zweifelsohne unterliegen die Bestimmungen einem subjektiven Fehler, der jedoch durch mehrere Bestimmungen zum gleichen Zeitpunkt von zwei Beobachtern zu verringern versucht wurde. Es wurde auf ± 1 Farbstufe geschätzt.

Die Entfärbung der Proben ist in Tab. 19 wiedergegeben.

Tab. 19: Relative Entfärbung von blauem TiO_2 in Abhängigkeit vom O_2 -Druck

Probe Nr.	1	2	3	4	5
Torr O_2	ca. 10^{-4}	5	50	250	718
Zeit	relativer Farbwert				
0	10	10	10	10	10
15 min	10	10	8	8	8
45 min	10	9	7	7	7
3 h	10	9	7	7	7
19 h	9	8	3	2	2
48 h	9	7	2	2	1
3 d	8	6	1	1	1

In einem zweiten Experiment wurde versucht, den deutlichen Unterschied zwischen Probe 2 (5 Torr) und 3 (50 Torr) näher einzugrenzen, außerdem wurde eine sechste Probe zum Vergleich unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6
Torr O_2	720 N_2	10^{-4}	5	15	25	35
Zeit	relativer Farbwert					
0	10	10	10	10	10	10
15 min	9	10	9	9	9	9
30 min	8	9	8	7	6	6
6 h	8	9	8	5	5	5
17 h	8	9	8	4	4	4
26 h	8	8	7	3	3	3
2 d	8	8	6	3	2	2
3 d	8	8	6	3	1	1

Im nächsten Experiment wurde der Einfluß von Wasserdampf untersucht, indem jeweils zwei Proben mit getrocknetem und zwei Proben mit wasserdampfgesättigtem Sauerstoff angesetzt wurden.

Tab. 20: Einfluß von Feuchtigkeit auf die relative Entfärbung von blauem TiO_2

Probe Nr.	1	2	3	4	5
Torr O_2	10^{-4}	5 getrocknet	15	5 H_2O -ges.	15
Zeit	relativer Farbwert				
0	10	10	10	10	10
1 h	9	9	9	9	9
3 h	9	7	7	8	7
18 h	8	5	2	6	2
2 d	8	4	1	5	1
Nach erneuter UV-Bestr. (ca. 3 h)	9	8	4	8	4
Dann ohne $h\nu$ nach					
30 min	8	8	3	8	3
24 h	8	7	3	8	2
2 d	8	7	3	7	2

Wasserdampf scheint also keinen signifikanten Einfluß auf den Verlauf der Entfärbung zu haben.

Auffällig ist die deutliche Farbvertiefung bei erneutem Bestrahlen der Proben, ohne daß erneut Methanol zugegeben wurde. Dies könnte dahingehend gedeutet werden, daß bei UV-Bestrahlung eine Photodesorption von Sauerstoff stattfinden kann. Diese ist umso stärker, je kleiner der Sauerstoffdruck über der Probe ist.

Eine Untersuchung dieser Phänomene an der Massenspektrometer-Apparatur ist unter den gegebenen apparativen Voraussetzungen nicht sehr erfolgversprechend

- da die Messung des Drucks in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf keine eindeutigen Ergebnisse erwarten läßt;
- da der Fehler des BARATRON-Manometers bei höheren Drucken immer größer wird, weil die Empfindlichkeit für kleinere Druckunterschiede in den höheren Meßbereichen immer stärker abnimmt.

4.3.3. Thermische Zersetzungen

4.3.3.1. Thermische Zersetzung von $\text{TiO}_2(\text{u})$ und $\text{TiO}_2(\text{P})$ in isothermen Schritten

Zunächst wurde versucht, eine Sauerstoffdesorption an unbehandeltem und phosphatbelegtem TiO_2 nachzuweisen.

$\text{TiO}_2(\text{u})$

Nach 15 h Entgasen bei RT wurde bei 100°C , 300°C , 500°C und 700°C aufgeheizt, jeweils der Druck gemessen und ein Massenspektrum aufgenommen. Die Zersetzung war nach 6 h beendet. Insgesamt wurden $233 \mu\text{Mol Gas/g}$ abgegeben.

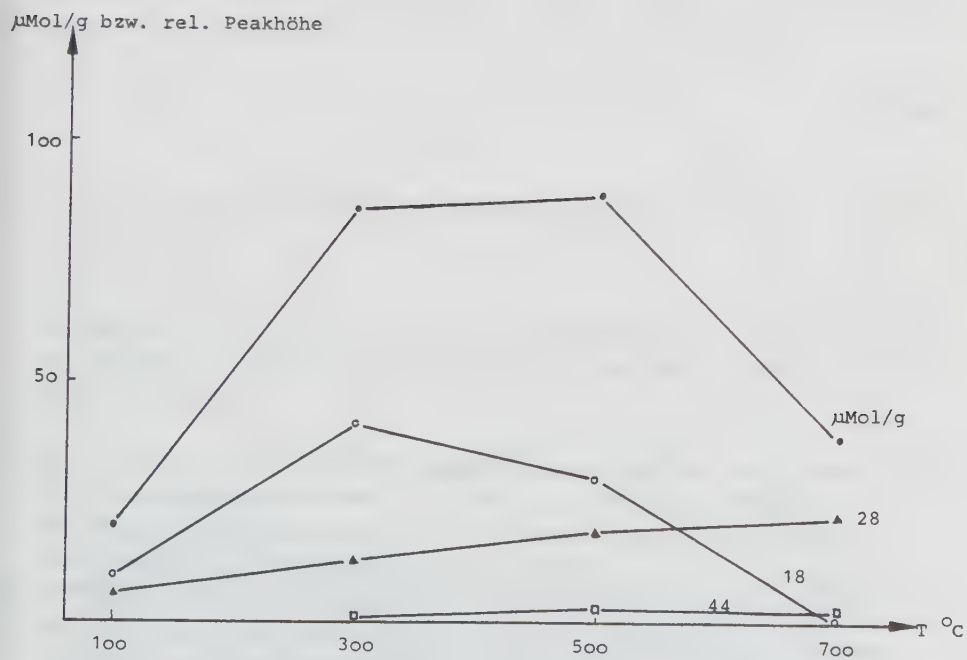


Abb. 25 Thermische Zersetzung von $\text{TiO}_2(\text{u})$
Differentialles Diagramm

TiO₂(P)

Es wurde wie beim TiO₂(u) verfahren, die abgegebene Gasmenge betrug 305 µMol Gas/g.

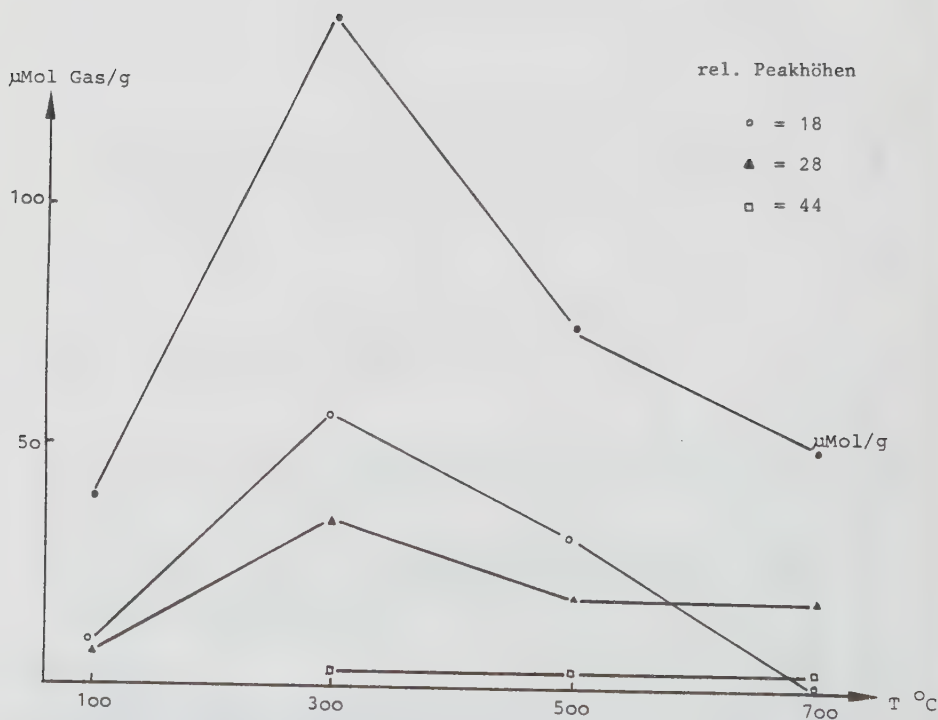


Abb. 26 Thermische Zersetzung von TiO₂(P)
Relative Peakhöhen (Differentialles Diagramm)

Die Gasmengen liegen niedriger als erwartet, vermutlich ist durch das Evakuieren mit der Diffusionspumpe bei jedem Temperaturschritt ein Teil verlorengegangen. Wie in dieser Arbeit mehrmals gezeigt, verläuft außerdem die thermische Desorption von Wasser äußerst langsam.

Es zeigt sich also auch hier der Trend, daß von phosphatbelegtem TiO_2 mehr Wasser abgegeben wird (s. auch Kap. B 1.5.).

Eine Wiederholung des Experimentes ist in Abb. 27 wiedergegeben (Einwaage 0,1011 g). Die insgesamt abgegebene Gasmenge betrug nach vierstündiger Zersetzung bis 700°C $337 \mu\text{mol/g}$.

Das entscheidende Ergebnis ist jedoch, daß von Titandioxid, das nicht mit Sauerstoff behandelt wurde, bei thermischer Zersetzung kein Sauerstoff in nachweisbarer Menge abgespalten wird.

4.3.3.2. Zersetzung sauerstoffbehandelter Proben

$\text{TiO}_2(\text{P})/\text{O}_3/\text{O}_2$

Im Folgenden wurde untersucht, ob phosphatbelegtes TiO_2 in nachweisbarer Menge unter Lichtausschluß Sauerstoff bei RT adsorbieren kann.

Da die Proben in den vorangegangenen Experimenten nach beendeter Zersetzung leicht grau gefärbt waren, und u. a. bei 300°C das Auftreten geringer Mengen kohlenwasserstoffhaltiger Verunreinigungen im Desorptionsspektrum (Massenpeaks 26 - 29, 41, 43) beobachtet worden war, wurde das Titandioxid zunächst 10 h bei 100°C mit Ozon gereinigt, im Ozonstrom abgekühlt und bei Raumtemperatur 12 h mit 1 atm getrocknetem Sauerstoff behandelt. Nach der Ozonbehandlung wird bei der thermischen Zersetzung kein Sauerstoff abgegeben (s. Kap. B 5.2.).

Abb. 27 Thermische Zersetzung von $\text{TiO}_2(\text{P})$
Relative Peakhöhen (Differentialles Diagramm)

rel. Peakhöhen

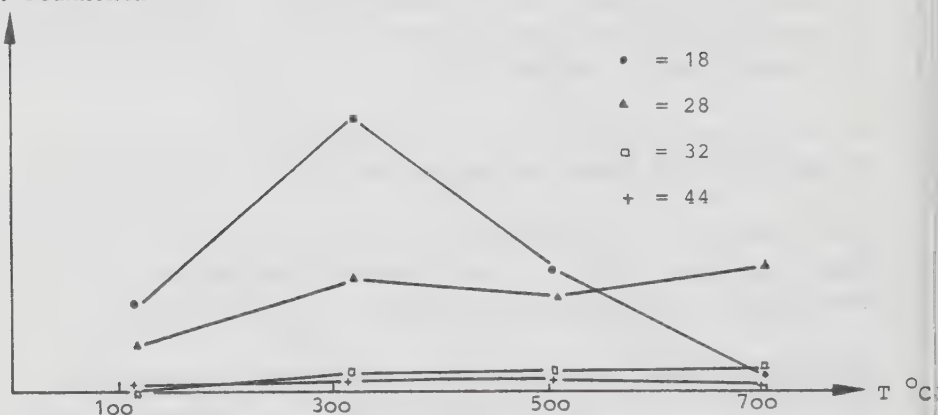
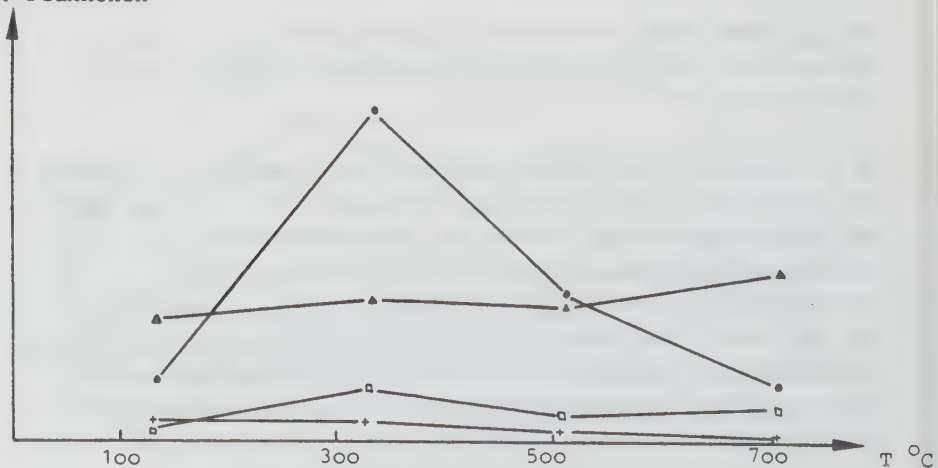


Abb. 28 Thermische Zersetzung von $\text{TiO}_2(\text{P})\text{O}_2$
Relative Peakhöhen (Differentialles Diagramm)

rel. Peakhöhen



Nach zweistündigem Entgasen wurde die Probe thermisch zersetzt. Die desorbierte Gasmenge betrug $325 \mu\text{Mol/g}$, die Gaszusammensetzung ist in Abb. 28 wiedergegeben.

Eine Adsorption von Sauerstoff war also durch thermische Desorption nicht nachzuweisen.

Temperaturprogrammierte Zersetzung von $\text{TiO}_2(\text{u})$ und $\text{TiO}_2(\text{P})/\text{O}_2$

Um auszuschließen, daß kleine Gasmengen nach jedem isothermen Zersetzungsschritt vom Vakuumsystem abgepumpt werden, wurden im Folgenden temperaturprogrammierte Zersetzungen mit linear steigender Temperatur durchgeführt, ohne daß im Verlauf der Zersetzung evakuiert wurde. Um eine Reinigung zu erreichen, wurden die Proben zunächst bei 100°C mit Ozon behandelt. Die genauen experimentellen Daten sind unten angegeben.

$\text{TiO}_2(\text{u})$	0,106 g Einwaage
$\text{TiO}_2(\text{P})$	0,102 g Einwaage

Beide Proben wurden 36 h bei RT mit trockenem Sauerstoff bei atm.-Druck behandelt und 2 h bei RT entgast.

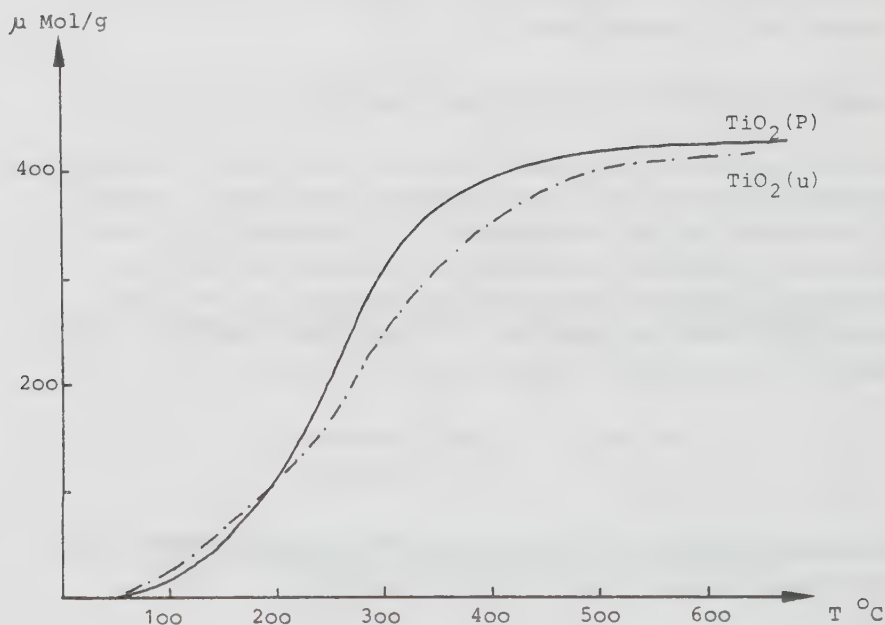
Die Heizrate betrug $\beta = 2,2^\circ/\text{min}$.

Die Zersetzungskurven sind in Abb. 29 wiedergegeben, die gesamte abgegebene Gasmenge lag bei $420 \mu\text{Mol/g}$.

Die größeren Gasmengen bei diesen Versuchen bestätigen die Vermutung, daß bei der Zersetzung in isothermen Schritten durch das Evakuieren nicht die gesamte Menge erfaßt wird.

Die Analyse der Massenspektren ergab, daß auch hier in beiden Fällen der Hauptbestandteil Wasser war. Der sehr kleine Massenpeak 32 nahm lediglich innerhalb der Fehlergrenzen zu, es wurde also Sauerstoff nicht in meßbarem Ausmaß desorbiert.

Abb. 29 TPD $\text{TiO}_2(\text{u})$ und $\text{TiO}_2(\text{P})/\text{O}_2$



Schnelles Aufheizen des TiO_2

Zunächst wurde Titandioxid 12 h bei 300°C mit Sauerstoff behandelt und im O_2 -Strom auf RT abgekühlt. Dabei sollte (neben einer teilweisen Dehydroxylierung) der gleiche Reinigungseffekt erzielt werden wie bei der Ozonbehandlung.

Die Proben wurden jetzt sehr schnell aufgeheizt, um eine mögliche Readsorption kleiner Sauerstoffmengen zu verringern, die bei länger andauernder Experimentzeit eher auftreten könnte.

Zunächst wurden als Kontrollversuch 0,1026 g TiO_2 (u) 12 h bei 300°C und 10^{-5} Torr entgast und im Hochvakuum auf RT abgekühlt. Die temperaturprogrammierte Zersetzung wurde mit einer Heizrate von $\beta = 13^\circ/\text{min}$ durchgeführt und ist in Abb. 30 wiedergegeben.

Die nach 50 min bis 690°C freigewordene Gasmenge ($100 \mu\text{mol/g}$) war Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Erwartungsgemäß stieg sie nach Erreichen der Endtemperatur noch über einen längeren Zeitraum weiter an.

Der Sauerstoffpartialdruck betrug nur wenige Prozent des Gesamtdruckes und stieg von 2,2 Skt. (Restgas im MS) zu Beginn der Zersetzung auf 4,2 Skt. am Ende.

Wurde dagegen TiO_2 wie oben beschrieben erst bei 300°C , dann bei RT (jeweils 12 h) mit Sauerstoff behandelt und 2 h bei RT entgast, so waren bei der Zersetzung zwei Veränderungen zu beobachten:

- Die desorbierte Menge Wasser war größer, d. h. die Probe enthielt noch mehr Hydroxylgruppen.
- Der Massenpeak 32 stieg von anfangs 2,5 Skt. auf 12 Skt., was einer Zunahme auf ca. das Fünffache entspricht.

Eine Wiederholung des Versuchs brachte bei einer Heizrate von $\beta = 19^\circ/\text{min}$ eine Zunahme des Sauerstoffpeaks von 1,4 Skt. auf 6,5 Skt.. Die Desorption war bei ca. 400°C beendet.

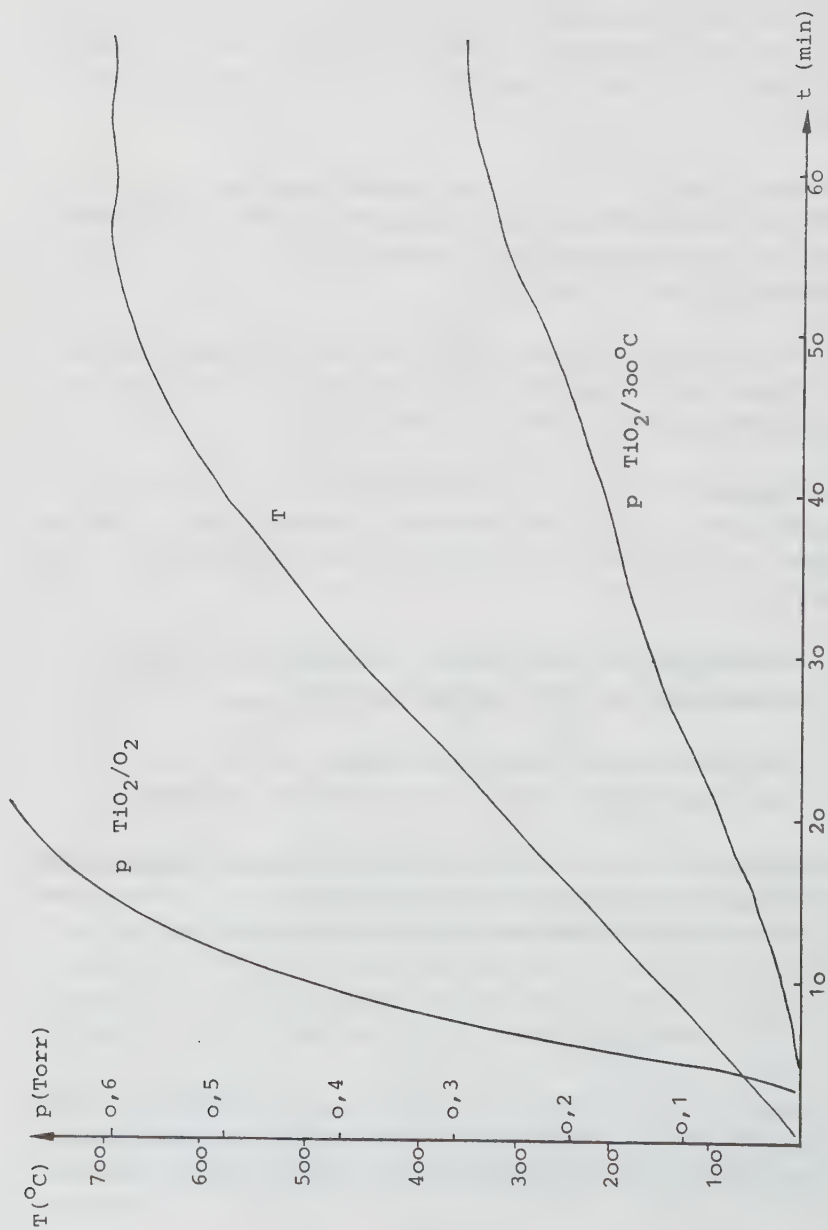


Abb. 30 Schnelles Aufheizen von TiO_2/O_2 und $\text{TiO}_2/300^\circ\text{C}$ HV

4.3.3.3. Zersetzung von $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$

Eine Behandlung, bei der Sauerstoff auf TiO_2 adsorbiert werden könnte, ist die UV-Bestrahlung von TiO_2 in Methanol unter Sauerstoff (29), analog zur Darstellung des blauen TiO_2 unter Stickstoff. Hier wird jedoch das gebildete Ti^{3+} durch den Sauerstoff reoxidiert, die Probe bleibt nach 18-stündiger Bestrahlung und anschließendem Eindunsten im Sauerstoffstrom weiß gefärbt.

Eine auf solche Art dargestellte Probe wurde eine Stunde bei RT entgast und thermisch zersetzt. Die Menge der abgegebenen Gase wurde bei 150°C , 300°C und 450°C bestimmt und jeweils ein Massenspektrum aufgenommen.

Einwaage: 0,353 g

Temperatur	150°C	300°C	450°C
ml Gas	0,435	1,82	0,78
Desorbierte Gasmenge ($\mu\text{Mol/g}$)	55	230	99

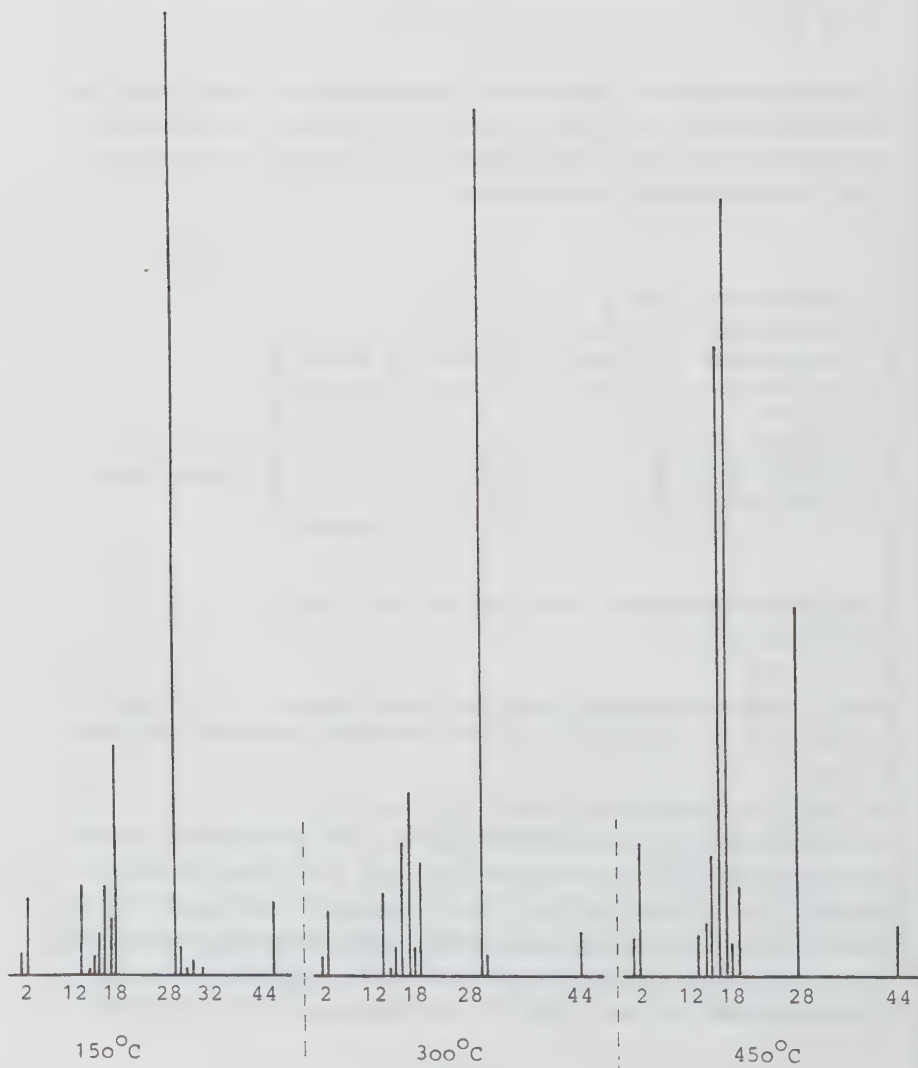
Summe: 384

Die massenspektrometrische Analyse der Gase ist in Abb. 31 wiedergegeben.

Das Untergrundspektrum, das bei jeder Temperatur aufgenommen wurde, ist von den dargestellten Peakhöhen bereits abgezogen.

Im Desorptionsspektrum konnte nur bei 150°C eine sehr geringe Menge von Sauerstoff gefunden werden. Der Hauptanteil wurde von Kohlenmonoxid, Wasser und v.a. bei 450°C von Methan gebildet. Bei höheren Massen (>44) traten keine Peaks mehr auf. Durch Vergleich mit Literaturdaten (101) kann die Desorption von Formaldehyd in massenspektrometrisch nachweisbaren Mengen ausgeschlossen werden (CH_2O - Lit.-Spektrum 29 > 30 > 28).

Abb. 31 Thermische Zersetzung von $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2/\text{h}^*$
MS - Analyse der Zersetzungsgase



Das gilt ebenso für C_2 -Kohlenwasserstoffe und ein möglicherweise gebildetes Formiat ($HCOOH$ - Lit. 29 > 46 > 45). Die kleinen Peaks 29 - 32 bei $150^{\circ}C$ sind wahrscheinlich auf geringe Mengen Methanol (Lit. 31 > 32 > 29) zurückzuführen, der Peak 29 wird aber auch durch den C_{13} -Gehalt des CO verursacht.

Die Probe war nach der Zersetzung grau gefärbt.

Um auszuschließen, daß dieses Ergebnis durch kohlenstoffhaltige Verunreinigungen des Titandioxids verursacht wurde, wurde in den nächsten Versuchen das TiO_2 von der Methanolbehandlung 20 h bei $100^{\circ}C$ mit Ozon gereinigt.

Es wurden drei Zersetzungen an der TÖPLER-Apparatur durchgeführt, die gefundenen Gasmengen sind in Tab. 21 angegeben. Vor jeder Zersetzung ist die Apparatur jeweils durch eine Blindmessung (15 min Töplern ohne Probe) genauestens auf ihre Dichtigkeit geprüft worden.

Tab. 21: Zersetzung von $TiO_2/CH_3OH/O_2$ an Töpler-Apparatur

Temperatur	$150^{\circ}C$	$300^{\circ}C$	$450^{\circ}C$	
				Summe ($\mu Mol/g$)
Einwaage	0,479 g			
ml Gas	0,76	3,32	0,72	
$\mu Mol/g$	62	192	58	312
Einwaage	0,354 g			
ml Gas	0,64	2,10	0,84	
$\mu Mol/g$	69	228	91	388
Einwaage	0,667 g			
ml Gas	0,94	2,58	2,64	
$\mu Mol/g$	55	150	154	359

Die Probe war in allen Fällen nach der Zersetzung grau gefärbt.

Bei der dritten Messung wurden die abgegebenen Gase in einem Kolben gesammelt und massenspektrometrisch analysiert. Das Spektrum zeigte ein ganz ähnliches Bild wie in Abb. 31, es wurden hauptsächlich die Massen 28 und 12 - 18 gefunden.

Da wegen der jeweils durchgeführten Dichtigkeitsprüfungen auftretende Lecks (Masse 28!) ausgeschlossen werden konnten, ist die Ursache für die schlechte Reproduzierbarkeit der Messungen im Titandioxid selbst zu suchen.

Auffallend war, daß die Gase nur sehr langsam abgegeben wurden, bei manchen Messungen war selbst nach ca. zweistündigem Erhitzen bei der jeweiligen Temperatur und anschließendem dreißigminütigem Abpumpen die Gasabgabe noch nicht beendet.

Das Verhalten des TiO_2 läßt sich in der Weise erklären, daß auch nach dem Eindunsten und Entgasen bei RT noch Methanol bzw. auch seine Oxidationsprodukte wie Formaldehyd auf der Oberfläche adsorbiert bleiben. Beim Erhitzen werden Zersetzungsprodukte gebildet, die ca. ab 150°C langsam abgegeben werden.

Diese Zersetzungsprodukte können das Titandioxid reduzieren, was in seiner Graufärbung offensichtlich wird. Eine vorherige Reinigung des TiO_2 mit Ozon kann demzufolge keine Wirkung haben.

4.3.4. Oxidationsäquivalente von $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$

Nach KALUZA (29) enthält Titandioxid, das unter Sauerstoff in methanolischer Suspension mit UV-Licht behandelt wurde, 220 μVal einer oxidierenden Spezies pro Gramm. Dieser Wert wurde durch jodometrische Titration ermittelt.

In einem Versuch wurde die methanolische TiO_2 -Suspension nach 18-stündiger Bestrahlung mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt, mit $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ angesäuert und mit überschüssiger $n/10 \text{ KJ}$ -Lösung versetzt. Die Suspension wurde über Nacht im Dunkeln aufbewahrt. Anschließend wurde mit $n/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ das entstandene Jod bestimmt.

Der Endpunkt der Titration ließ sich unter diesen Bedingungen nicht festlegen, da durch den überstehenden Luftsauerstoff ständig Jod nachgebildet wurde; bei einem Verbrauch von 18,1 ml Thiosulfat, das entspricht bei einer Einwaage von 0,187 g TiO_2 970 $\mu\text{Mol/g}$, wurde der Versuch abgebrochen.

Um den Einfluß des Luftsauerstoffs auszuschließen, wurde in den folgenden Versuchen der Sauerstoff nach der Bestrahlung durch Stickstoff, der über die Lösung geleitet wurde, verdrängt und wie oben weiterverfahren. Dabei konnte selbst nach 24-stündigem Rühren unter Stickstoff keine Jodausscheidung beobachtet werden.

4.4. Diskussion der Ergebnisse

In Übereinstimmung mit Arbeiten anderer Autoren (43, 47) konnte an nicht vorbehandeltem Titandioxid keine Dunkeladsorption von Sauerstoff gefunden werden. Dabei hat eine Vorbelegung der Oberfläche keinen Einfluß, lediglich bei $\text{TiO}_2(\text{Al})$ könnte eine äußerst geringe Adsorption von ca. 0,35 $\mu\text{Mol/g}$ möglich sein.

Bei allen Proben ist jedoch eine Photosorption von Sauerstoff zu beobachten, deren Ausmaß deutlich von der Vorbehandlung der Probe abhängt. Ein von BOONSTRA et al. (47) kürzlich beschriebener direkter Zusammenhang zwischen der Zahl der Hydroxylgruppen der Oberfläche und der Menge adsorbiertem Sauerstoff konnte bestätigt werden (maximale Adsorption: 19 $\mu\text{Mol/g}$).

Nach Aufbewahren unter wasserdampfgesättigtem Stickstoff unter Lichtausschluß ist die hydroxylierte Probe zur erneuten Photosorption von Sauerstoff in der Lage, wenn auch in geringem Ausmaß (ca. $10,8 \mu\text{Mol/g}$).

Nach Ausheizen bei 500°C fand keine meßbare Adsorption mehr statt.

Die von BOONSTRA gemachten Angaben stimmen in der Größenordnung mit diesen Ergebnissen überein. Für einen bei 25°C entgasten Anatas fand er nach 30 min eine Adsorption von $1,1 \mu\text{Mol O}_2/\text{g}$. Direkte Vergleiche sind nur schwer möglich, da er seine Messungen nach 30 min abbrach, obwohl die Photosorption noch nicht beendet war.

Eine starke Abhängigkeit der reduzierenden Wirkung der Titan-dioxid-Oberfläche von ihrem Wassergehalt wurde z.B. auch bei der Reduktion von adsorbierten Silber-Ionen unter UV-Belichtung beobachtet (102).

Alle Vorbelegungen der Oberfläche wirken mehr oder weniger hemmend auf die Photosorption. Dabei scheint sich der Trend abzuzeichnen, daß die Acidität der Oberfläche eine große Rolle spielt, die phosphat- und vanadatbelegten Proben adsorbierten nur ca. $1/5$ bis $1/10$ der Menge O_2 , verglichen mit unbehandeltem TiO_2 , die aluminat-belegten Proben dagegen ca. $2/3$. Die Abnahme der Photosorption von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Zeit könnte dadurch erklärt werden, daß bereits adsorbierter Sauerstoff (Bildung negativ geladener Oberflächenzustände) weitere Adsorption behindert. Dadurch kann nur ein Bruchteil der vorhandenen Hydroxylgruppen photochemisch wirksam werden.

Bei der Reoxidation von "blauem TiO_2 ", das in Methanol unter UV-Bestrahlung reduziert worden war, ergaben sich überraschende Effekte:

Die Adsorption von Sauerstoff hängt stark vom Druck über der Probe ab, bei den üblicherweise durchgeführten Messungen bei ca. 5 Torr werden innerhalb von ca. 12 h nur ca. 8 $\mu\text{Mol/g}$ adsorbiert. Eine schnelle Adsorption konnte mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Bei größeren Drucken (es genügen bereits ca. 20 Torr) verläuft die Reoxidation wesentlich schneller, wie die raschere Aufhellung der Probe zeigte.

Die thermischen Zersetzungen bestätigen im wesentlichen die Befunde, daß ohne UV-Belichtung kein Sauerstoff adsorbiert wird. Massenspektrometrisch konnte keine O_2 -Desorption beobachtet werden.

Dagegen ließ sich TiO_2 thermisch zur Sauerstoffadsorption aktivieren: Nach Erhitzen auf 300°C , Abkühlen im Sauerstoffstrom und weiterer 12-stündiger Sauerstoffbehandlung bei RT wurde bei der Zersetzung eine deutliche Zunahme des Massenpeaks 32 beobachtet. Die adsorbierte Menge entsprach allerdings auch hier nur einigen $\mu\text{Mol/g}$. Die Massenspektren zeigten außerdem, daß in der Hauptsache Wasser desorbiert wurde, die für die Adsorption wichtigen Hydroxylgruppen also noch vorhanden waren (vermutlich wegen Zutritt geringer Mengen Feuchtigkeit).

Aus den in Kap. D 1.2.3. angegebenen Gründen wurde - nach mehreren Versuchen - auf eine kinetische Auswertung der Daten verzichtet.

5. REAKTION MIT OZON

Ozon (m.p. -192°C , b.p. -111°C) ist ein in reinem Zustand blau gefärbtes, thermisch sehr labiles Gas, das schon in verdünntem Zustand bereits bei Raumtemperatur allmählich, bei 100°C recht schnell in Sauerstoff zerfällt. Charakteristisch ist sein intensiver Geruch, der bis zu einer Konzentration von 2 ppm in der Luft wahrgenommen werden kann. Wegen seines starken Oxidationsvermögens kann es u.a. zum Entfernen organischer Verunreinigungen auf TiO_2 verwendet werden (3). Bei dieser Reaktion des Ozons mit Titandioxid wird es vermutlich in gewissem Ausmaß auf der Festkörperoberfläche adsorbiert, möglicherweise als Ozonid-Ion O_3^- .

Dieses konnte von TENCH (103) auf Magnesiumoxid ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden, indem er auf blaues, reduziertes MgO N_2O einwirken ließ. Es entstand N_2 und O^- , letzteres reagiert bei RT mit O_2 zu O_3^- . Beim Erhitzen auf 100°C wurde O_3^- quantitativ zu O_2^- abgebaut.

Die folgenden Versuche sollen Aufschluß geben über

- die Menge des adsorbierten Ozons
- die Temperaturabhängigkeit der Adsorption
- die thermische Stabilität der Adsorbate
- die Natur der gebildeten Oberflächenverbindungen

5.1. Durchführung der Ozonisierung

Handelsüblicher Bombensauerstoff wurde über konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet und durch einen Ozon-Generator geleitet. Um die Bildung von Zersetzungsprodukten von PVC-Schläuchen auszuschließen, wurde das Ozon durch Glasrohre geleitet, außerdem wurden mögliche Verunreinigungen direkt vor der TiO_2 -Probe bei -78°C ausgefroren.

Es wurden jeweils ca. 0,5 g Anatas P 25/I 18 - 24 Stunden dem Ozon-/Sauerstoffstrom ausgesetzt. Wegen der thermischen Labilität des Ozons und zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Adsorption wurde die Ozonisierung bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt:

- a) Bei -78°C (Probe in einem U-Rohr in einer Methanol/Trockeneis gekühlten Falle)
- b) Bei 20°C (Probe in einem Porzellanschiffchen in einem Glasrohr)
- c) Bei 100°C (wie b); Beheizung durch einen Rohrofen mit Regler und Thermoelement. Die Proben wurden im Ozonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt)

Anschließend wurde bei der angegebenen Temperatur bei 10^{-5} Torr entgast, um physisorbiertes Ozon zu entfernen.

5.2. Thermische Zersetzung ozonisierter Proben

Die Zersetzungen wurden an den Apparaturen durchgeführt, wie sie im Kap. D. 1. beschrieben sind (Apparatur mit Massenspektrometer und TÖPLER-Apparatur).

5.2.1. Ergebnisse mit der TÖPLER-Apparatur

Die von ozonisiertem TiO_2 abgegebenen Zersetzungsgase wurden, um einen Angriff des Ozons auf das Quecksilber der TÖPLER-Pumpe zu verhindern, auf dem Weg zur Pumpe durch Quarzwolle geleitet, die mit einer Heizbandage auf ca. 100°C erhitzt wurde. KALUZA (29) hatte in einem seiner Versuche beschrieben, daß das Quecksilber trotz einer zwischengeschalteten Kühlfalle (77 K) oxidativ angegriffen wurde.

Später wurde die Quarzwolle wieder entfernt; in keiner der vielen durchgeführten Zersetzungen konnte der von KALUZA beschriebene Effekt beobachtet werden.

Die Durchführung der Messungen bereitete oft unerwartete Schwierigkeiten, da die Ergebnisse nur schlecht reproduzierbar waren. Nachdem alle Fehlerquellen apparativer Natur durch Umbauten ausgeschaltet waren, wurde als mögliche Ursache die langsame und daher oft unvollständige Abgabe von Wasser erkannt. Deshalb wurden die Gase in den folgenden Versuchen durch eine auf -78°C gekühlte Falle geleitet.

Daraufhin zeigte sich, daß der nichtkondensierbare Anteil der Gase sehr klein war.

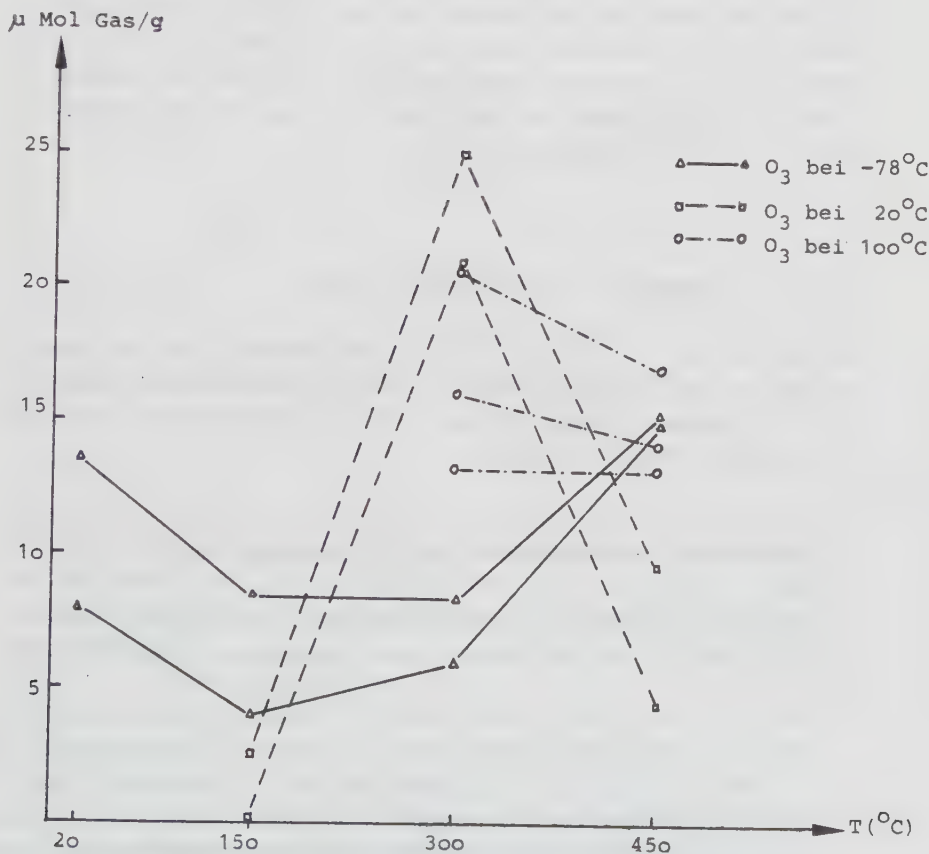
Einige Ergebnisse sind in Tab. 22 angegeben.

Tab. 22: Thermische Zersetzung von ozonisiertem TiO_2

Ozonis. temp./ Entgas. temp.	Zersetzungstemperatur und abgeg. Gasmengen				
	20°C $\mu\text{Mol/g}$	150°C $\mu\text{Mol/g}$	300°C $\mu\text{Mol/g}$	450°C $\mu\text{Mol/g}$	Σ $\mu\text{Mol/g}$
-78°C	13,8	8,5	8,5	15,3	45,9
	8,0	4,0	6,0	15,0	33,0
20°C	-	0	20,9	4,4	25,3
	-	2,5	25,0	9,0	36,5
100°C	-	0	20,8	17,1	37,9
	-	0	13,2	13,2	26,4
	-	0	16,0	14,0	30,0

Siehe dazu auch Abb. 32, in der für jede Ozonisierungstemperatur jeweils zwei verschiedene Experimente dargestellt sind.

Abb. 32: Thermische Zersetzung von TiO_2/O_3 (Differentielles Diagramm)



In einigen Versuchen wurde nach beendeter Zersetzung der Inhalt der Kühlfalle in einem kleinen Finger kondensiert und ausgewogen. Der Wassergehalt der Probe war nach Ozonisierung bei -78°C naturgemäß wesentlich höher (meist einige mMol/g) als bei den bei 100°C behandelten Proben (Werte zwischen 200 und $500\ \mu\text{Mol/g}$).

Bei den geringen desorbierten Gasmengen gelangte man oft an die Erfassungsgrenze der TÖPLER-Pumpe, deshalb sind die Messungen mit einem relativ großen Fehler behaftet und streuen beträchtlich. Insgesamt lagen die Gasmengen bei den bei -78°C behandelten Proben anscheinend höher, die Ergebnisse lassen jedoch eine eindeutige Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Ozon-Adsorption nicht zu.

5.2.2. Massenspektrometrische Analysen

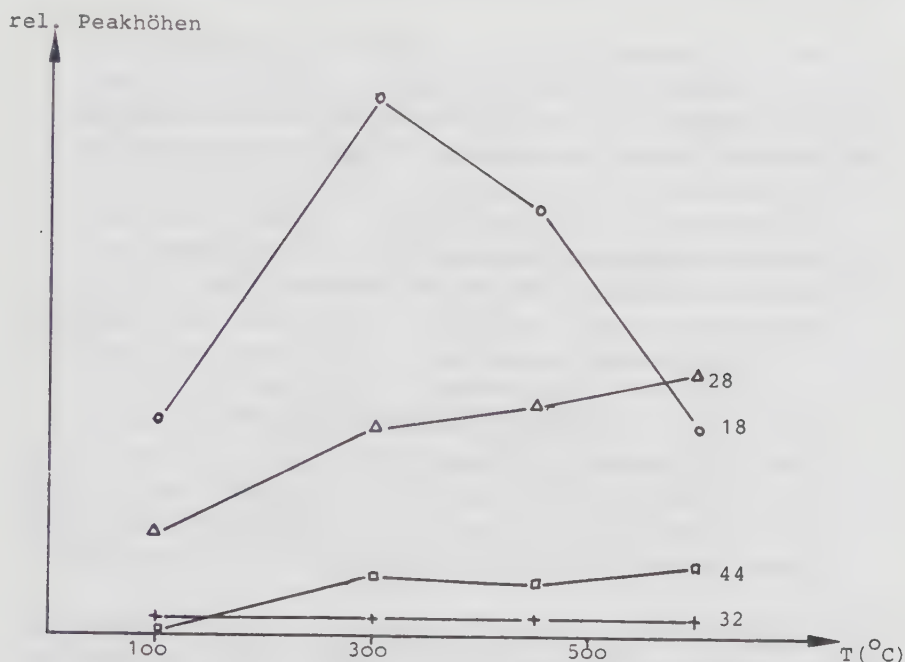
Um die Desorption von Ozon bzw. seines Zerfallproduktes Sauerstoff von der Desorption anderer Gase zu unterscheiden, wurden die folgenden Untersuchungen an der Apparatur mit Massenspektrometer durchgeführt.

In Abb. 33 ist das typische Bild einer thermischen Zersetzung von ozonisiertem Titandioxid (100°C) wiedergegeben¹).

Es bestätigte sich die Vermutung aus dem vorhergehenden Abschnitt, daß in der Hauptsache Wasser abgegeben wird.

¹) Die in diesem Abschnitt durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen wurden noch mit dem alten Gerät GD 150 durchgeführt, konnten aber mit dem neuen Quadrupol-massenspektrometer bestätigt werden.

Abb. 33: TiO_2/O_3 - MS-Analyse der Zersetzungsgase



Der Massenpeak 32 lag nur wenig höher als der Untergrundpeak für den Sauerstoff. Bei der Massenzahl 48 (O_3) konnte selbst bei größter Geräteverstärkung bei keiner Temperatur Ozon gefunden werden.

Da die Wahrscheinlichkeit für das thermolabile Ozon groß ist, am Heizfaden der Ionenquelle quantitativ gespalten zu werden, so daß überhaupt kein Molekülpeak mehr registriert werden kann, wurde zur Untersuchung dieses Sachverhaltes ein Kolben mit einigen Torr eines O_2/O_3 -Gemisches gefüllt und massenspektrometrisch analysiert. Bei keinem der beiden Geräte konnte auch bei optimaler Einstellung (kleine Heizfadenleistung,

maximale Verstärkung) ein Massenpeak von 48 beobachtet werden.

Eine weitere Nachweismöglichkeit wäre ein von reinem Sauerstoff verschiedenes Massenverhältnis von 16 zu 32, da beim Zerfall von Ozon ein größerer Anteil von atomarem Sauerstoff entstehen sollte, der das Verhältnis zugunsten der Masse 16 verschieben sollte.

Als Mittelwert mehrerer Messungen bei zwei verschiedenen Drucken wurden folgende Zahlenwerte erhalten:

Druck	Verhältnis 16 : 32 für	
	O ₂	O ₂ /O ₃
1 Torr	1 : 4,0	1 : 4,1
2 Torr	1 : 5,0	1 : 4,9

Offensichtlich ist die Spaltung in Sauerstoffatome (oder eine nicht unterscheidbare doppelte Ionisierung des Sauerstoffs) bei kleineren Drucken größer.

Weiter können innerhalb des Fehlerbereiches der Messungen keine Aussagen gemacht werden, da sich als zusätzlicher Faktor das Auftreten der Masse 16 als Peak des Wassers aus dem Restgasspektrum (Triplett 16, 17, 18) störend bemerkbar macht. Dieses Triplett ist wegen der auftretenden memory-Effekte im Analysatorteil quantitativ nicht verwertbar.

Ozon läßt sich im Massenspektrometer also auch nicht durch eine Änderung der Massenverhältnisse 16 : 32 erkennen.

Deshalb wurde versucht, ein möglicherweise adsorbiertes Ozonid auf chemischem Wege nachzuweisen.

5.3. Oxidierende Eigenschaften ozonisierter Proben

5.3.1. Oxidation von Ethanol

Als Reaktionspartner für die Oxidation wurde zunächst eine leicht oxidierbare organische Substanz ausgewählt: Ethanol, das z.B. von Hydroxylradikalen in Abwesenheit von Sauerstoff hauptsächlich in der α -Stellung angegriffen und zum Aldehyd oxidiert werden kann (104, 105). Mit O_2^- -Ionen reagiert es sowohl zum Aldehyd als auch zum Glykol und Glyoxal (106), von Ozon wird es neben der Bildung von Peroxiden hauptsächlich zum Aldehyd und zur Carbonsäure oxidiert (107).

Die Oxidation wurde in der Weise durchgeführt, daß bei $100^\circ C$ ozonisiertes TiO_2 (ca. 0,5 g) nach fünfstündigem Entgasen bei Raumtemperatur 24 Stunden mit Ethanol p.a. gerührt wurde. Dabei wurde streng auf Lichtausschluß geachtet, um die photochemische Bildung von Hydroxylradikalen zu verhindern.

Es wurden jeweils Versuche unter Stickstoff und an Luft durchgeführt, zu Vergleichszwecken wurde parallel dazu immer Ethanol mit unbehandeltem TiO_2 gerührt und nach dem Zentrifugieren beide Lösungen auf die gleichen Oxidationsprodukte untersucht.

Jeder Versuch wurde zwei bis drei Mal durchgeführt.

5.3.1.1. Nachweismethoden

Prüfung auf Aldehyd

1 ml der Probelösung wurde mit 1 ml Schiffs Reagenz (= Fuchsin-schweflige Säure, Fa. MERCK) versetzt, eine Rotfärbung deutet auf Aldehyd hin.

Da dieser Nachweis äußerst empfindlich ist, wurde die Geschwindigkeit und die Intensität der Verfärbung mit einer

Probe reinem Ethanol verglichen, das sehr geringe, aber nachweisbare Spuren von Acetaldehyd enthält.

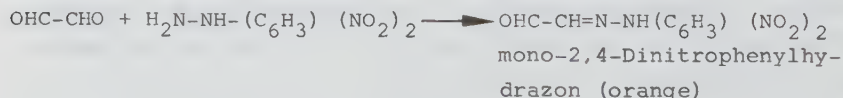
Prüfung auf Glykol

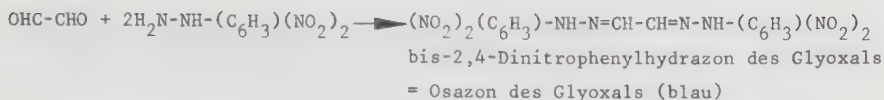
Zum Glykollnachweis wurde ein Teil der Probelösung durch Destillation mit einer Vigreux-Kolonnen eingengt und dünn-schichtchromatographisch untersucht. Dazu wurden drei Tropfen auf einer Kieselgelplatte aufgetragen und mit Aceton entwickelt. Nach dem Trocknen wurde die Platte mit einer frisch hergestellten Kaliumperjodatlösung (10 ml 1 %-ige wäßrige Lösung) in 40 ml Aceton besprüht. Nach 5 min Trocknen wurde mit folgender Lösung nachgesprüht: 2,8 g Benzindiniumchlorid in 80 ml Ethanol, dazu 70 ml Wasser, 30 ml Aceton und 1,5 ml 1n HCl.

Das Glykol wird dabei als weißer Fleck auf blauem Grund erkannt: Kaliumperjodat oxidiert zunächst das auf der Platte befindliche Glykol und verbraucht sich dabei. Das später aufgesprühte Benzidin wird durch KJO_4 zu einer blauen Verbindung oxidiert, so daß an der Stelle, wo sich Glykol befindet, keine Blaufärbung mehr auftritt (108).

Prüfung auf Glyoxal

10 ml der EthanolLösung wurden mit 2 ml konz. HCl und einer Lösung aus 125 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ml 2n HCl versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und in Benzol aufgenommen. Er wurde dünn-schichtchromatographisch untersucht, als Laufmittel diente eine Mischung aus Benzol, Petrolether und Essigester (34:5:1). Nach dem Trocknen wurde mit Ethanolamin besprüht, wobei sich das Monohydrazon des Glyoxals orange, das Dihydrazon blau färbte (109).





Bei Besprühen mit Ethanolamin werden acide Protonen der Hydrazone abgespalten. Dadurch entsteht ein mesomeres System, das für die blaue bzw. orange Farbe verantwortlich ist.

5.3.1.2. Ergebnisse

a) Umsetzung von TiO_2 mit Ethanol an Luft

	unbehandeltes TiO_2	ozonisiertes TiO_2
Aldehyd	spät auftretende, sehr schwache Rotfärbung (Vergl. Anm. 1)	sofortige, intensive Rotfärbung
Glykol	negativ	negativ (Vergl. Anm. 2)
Glyoxal	negativ (kein Niederschlag mit Diphenylhydrazin)	überwiegend Monohydrazon geringe Mengen Dihydrazon (Vergl. Tab. 23)

Anm. 1: Der schwache Aldehydnachweis verläuft fast identisch mit dem des unbehandelten, frischen Ethanol, so daß er als negativ angesehen werden kann.

Anm. 2: Der Glykolnachweis ist nicht übermäßig empfindlich; sehr kleine auf der Platte aufgetragene Mengen konnten nicht erkannt werden (Erfassungsgrenze ca. 1 µg)

Tab. 23: Dünnschichtchromatogramm: Glyoxalnachweis $\text{TiO}_2(\text{O}_3)/$
EtOH/an Luft

Größe des Flecks	Farbe	RF-Werte	
		1. Versuch	2. Versuch
klein	schwach gelb	0,5	0,6
sehr klein	blau	0,3	0,4
klein	orange	0,06	0,07
groß	dunkel- braun	0,0	0,0

b) Umsetzung von TiO_2 mit Ethanol unter N_2

	unbehandeltes TiO_2	ozonisiertes TiO_2
Aldehyd	spät auftretende, sehr schwache Rot- färbung (Vergl. Anm. 1)	sofortige, intensive Rotfärbung
Glykol	negativ	negativ (Vergl. Anm. 2)
Glyoxal	negativ	überwiegend Monohydra- zon, nur Spuren Dihy- drazon (Vergl. Tab. 24)

Tab. 24: Dünnschichtchromatogramm: Glyoxalnachweis $\text{TiO}_2(\text{O}_3)/$
EtOH/unter N_2

Größe des Flecks	Farbe	RF-Werte	
		1. Versuch	2. Versuch
sehr klein	schwach gelb	0,67	0,65
klein	gelb	0,30	0,47
sehr klein	blau	0,20	0,34
klein	orange	0,06	0,05
groß	dunkel- braun	0,0	0,0

c) Umsetzung von nicht entgastem, ozonisiertem TiO_2 mit
Ethanol

Um die Wirkung von möglicherweise auf Titandioxid physisorbiertem Ozon zu prüfen, wurde eine ozonisierte Probe ohne Entgasen an Luft und unter Stickstoff mit Ethanol umgesetzt.

Der Aldehydnachweis verlief in beiden Fällen positiv, der Glykolnachweis war negativ, der Glyoxalnachweis dagegen wieder positiv. Die RF-Werte des Chromatogramms sind in Tab. 25 wiedergegeben.

Tab. 25: Dünnschichtchromatogramm: Glyoxalnachweis $\text{TiO}_2(\text{O}_3)$
nicht entgast/EtOH

Größe des Flecks	Farbe	RF-Werte	
		an Luft	unter N_2
sehr klein	schwach gelb	0,65	0,68
klein	gelb	0,46	0,52
sehr klein	blau	0,29	0,28
klein	orange	0,07	0,06
groß	dunkelbraun	0,0	0,0

d) Umsetzung von Ozon mit Ethanol

Als letztes wurde zu Vergleichszwecken eine direkte Umsetzung von Ozon mit Ethanol in Gegenwart von TiO_2 durchgeführt, indem durch eine Suspension von 0,5 g TiO_2 in 30 ml Ethanol fünf Stunden ein Ozon-Sauerstoff geleitet wurde und nach dem Zentrifugieren die Nachweisreaktionen durchgeführt wurden.

Aldehydnachweis: positiv
Glykolnachweis: negativ
Glyoxalnachweis: positiv (s. Tab. 26)

Tab. 26: Dünnschichtchromatogramm: Glyoxalnachweis TiO_2 /
 EtOH/O_3

Größe des Flecks	Farbe	RF-Wert
klein	gelb	0,6
sehr klein	blau	0,3
groß	orange	0,10
groß	dunkel- braun	0,0

5.3.1.3. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Zur Ergänzung der vorangegangenen Ergebnisse wurden einige Infrarot-Spektren aufgenommen (NaCl-Küvette, Schichtdicke 0,03 mm, NaCl im Vergleichsstrahl).

Ethanol wurde nach verschiedenen Vorbehandlungen auf seine Oxidationsprodukte untersucht. Alle Oxidationen, deren Dauer jeweils sechs Stunden betrug, wurden unter Lichtausschluß durchgeführt.

Zur Reinheitsprüfung und zum Vergleich wurde ein Spektrum des unbehandelten Ethanols aufgenommen. Es ist identisch mit dem in der Literatur angegebenen Spektrum.

Zur Untersuchung einer möglichen Oxidationswirkung des unbehandelten TiO_2 wurde Ethanol sowohl an Luft als auch unter Stickstoff mit TiO_2 (u) behandelt. Beide Spektren haben gleiches Aussehen und zeigen, daß keine nachweisbare Oxidation stattfindet, denn sie sind identisch mit dem Bild des unbehandelten Ethanols.

Ebenso konnten infrarotspektroskopisch keine Oxidationsprodukte nachgewiesen werden, wenn Ethanol mit ozonisiertem und entgastem (beides bei Raumtemperatur) TiO_2 behandelt wurde.

Zum Schluß wurde direkt in Ethanol ein Sauerstoff-Ozongemisch eingeleitet (6 h). Zur Prüfung einer katalytischen Wirkung von TiO_2 wurde die Behandlung einmal mit und zum anderen ohne TiO_2 durchgeführt. Beide Spektren zeigen jedoch das gleiche Bild, in dem eine deutliche Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} zu erkennen ist. Weiterhin zeigt das Spektrum große Ähnlichkeit zu den bisher erhaltenen.

Durch direkte Umsetzung von Ozon mit Ethanol konnte also Aldehyd nachgewiesen werden, nicht dagegen bei der Reaktion mit ozonisiertem TiO_2 , die Menge der gebildeten Oxidationsprodukte scheint hierbei zu gering zu sein.

5.3.2. Oxidation von Aceton

Die Ozonisierung wurde, wie beschrieben, bei 100°C durchgeführt, anschließend wurde bei RT 5 h entgast.

Danach wurde das TiO_2 24 h unter Lichtausschluß an Luft und unter Stickstoff mit Aceton p.a. behandelt.

Nachweis auf Aldehyd mit Schiff's Reagenz (s. Kap. 5.3.1.1.):

Im Vergleich zu einer Blindprobe mit unbehandeltem TiO_2 trat eine viel stärkere Rotfärbung auf.

Auch hier erfolgt also wieder ein Angriff an der Methylgruppe durch ozonisiertes Titandioxid unter Bildung eines Aldehyds.

5.3.3. Jodometrische Bestimmung der oxidierenden Spezies

Auch kleine Mengen Ozon lassen sich jodometrisch sehr genau bestimmen. Die Vorgänge, die sich bei der Reaktion von Ozon mit überschüssiger KJ-Lösung abspielen, lassen sich durch folgende Gleichungen beschreiben (110):



Ein anderer Teil reagiert nach



Nach Ansäuern mit Schwefelsäure erfolgt Disproportionierung



so daß als Bilanz ein Mol ausgeschiedenes Jod einem Mol Ozon entspricht. Das Jod wird mit Thiosulfat und Stärke titriert.

Durchführung:

Titandioxid wurde in üblicher Weise ozonisiert und entgast.

Zunächst wurde in qualitativen Vorversuchen festgestellt, daß ozonisiertes TiO_2 im Vergleich zu einer Blindprobe mit nicht ozonisiertem TiO_2 aus einer ca. 10 %-igen Kaliumjodidlösung deutlich mehr Jod freizumachen vermag als unbehandeltes. Die geringe Blaufärbung nach Stärkezugabe wurde bei unbehandeltem TiO_2 auf den Einfluß von Luftsauerstoff zurückgeführt.

Die quantitativen Bestimmungen wurden deshalb unter Stickstoff ausgeführt.

Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

Ca. 100 mg ozonisiertes Titandioxid wurden unter Stickstoff ca. fünf Stunden mit 20 ml 10 %-iger KJ-Lösung behandelt.

Die Lösung wurde mit Stärke versetzt und mit n/100 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung mit einer Mikrobürette (Fa. STRÖHLEIN) titriert.

Um die Temperaturabhängigkeit der Ozon-Adsorption zu prüfen, wurden bei 100°C und bei -78°C ozonisierte und entgaste Proben untersucht.

Die Ergebnisse sind in Tab. 27 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß die adsorbierte Menge sehr klein ist und somit der Fehler der Meßergebnisse größer anzusehen ist als für die jodometrische Titration üblich (geschätzt ca. $\pm 10\%$).

Tab. 27: Oxidationsäquivalente von ozonisiertem TiO_2

Ozonisier.- Temperatur	$\mu\text{Val Ox.äq./g}$
100°C	2,9
100°C	2,5
100°C	3,0
-78°C	4,8
-78°C	3,8
-78°C	3,2

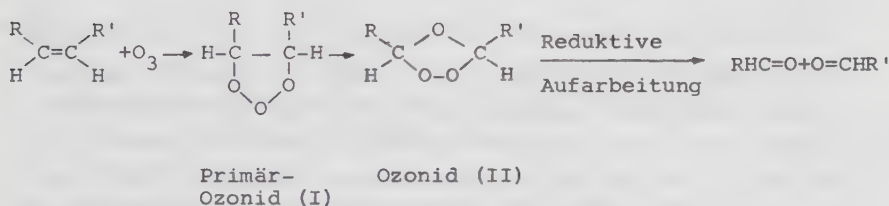
Eine eindeutige Aussage, ob bei tieferen Temperaturen mehr Ozon adsorbiert wird, bzw. ob bei höherer Temperatur ein Teil des thermisch sehr labilen Ozons wieder zerfällt, ist wegen des oben erwähnten Fehlers nicht zu treffen.

5.3.4. Nachweis eines adsorbierten Ozonids

In den bisherigen Versuchen konnte gezeigt werden, daß auf der ozonisierten Titandioxidoberfläche eine geringe Menge einer oxidierenden Spezies adsorbiert ist, deren Natur jedoch noch nicht geklärt ist.

Sollte Ozon ohne weitere Dissoziation z.B. als Ozonid-Ion O_3^- chemisorbiert werden, so ließe sich dieses durch Umsetzen mit einem Olefin nachweisen. Dies gilt jedoch nur, falls ein Ozonid-Ion ebenfalls in der Lage ist, die olefinische Doppelbindung oxidativ zu spalten. In der Literatur ist hierzu keine Arbeit bekannt.

In der organischen Chemie dient die Oxidation von olefinischen Doppelbindungen mit Ozon zur Konstitutionsermittlung von Alkenen. Dabei wird das Molekül nach folgendem Schema gespalten:



Bei Einwirkung von Ozon auf das Olefin entsteht zunächst das instabile Primär-Ozonid (I), das sich leicht in das Ozonid (II) umlagert. Auch dieses ist nicht stabil und wird in Gegenwart von Wasser zu Aldehyden bzw. Ketonen hydrolysiert. Da das dabei entstehende Wasserstoffperoxid auf den Aldehyd oxidativ wirkt, muß unter reduzierenden Bedingungen gearbeitet werden. Als Reduktionsmittel werden meistens eingesetzt: H_2/Pd (katalytische Hydrierung), Zn-Staub/Eisessig, $NaHSO_3$, Hydrazinhydrat u.a. (107).

Es schien vorteilhaft, ein gasförmiges Olefin als Reaktionspartner anzubieten. Daher wurde Buten verwendet, aus sterischen Gründen das cis-Isomere (cis-2-Buten der Fa. MESSER, Griesheim). Unter den vielen Möglichkeiten der reduktiven Aufarbeitung wurde als Reduktionsmittel Zn-Staub in Eisessig ausgewählt. Als Reaktionsprodukt erhält man 2 Moleküle Acetaldehyd, der sich in einfacher Weise mit Fuchsin-schwefliger Säure (Schiffs Reagenz) nachweisen läßt (Rotfärbung).

Durchführung:

Cis-2-Buten (b.p. - $3,7^{\circ}\text{C}$, m.p. - 139°C) wurde über P_2O_5 getrocknet und über einen Blubber mit Paraffinöl in eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Falle geleitet. Es wurde ca. 0,5 ml einkondensiert. Durch mehrmaliges Destillieren im Vakuum bei RT über die ozonisierte TiO_2 -Probe wurde das Buten mit dem TiO_2 zur Reaktion gebracht. Nach dem Belüften wurde Zn-Staub in Eisessig zugegeben und das überschüssige Buten bei RT verdunstet. Mit Schiffs Reagenz wurde versucht, Aldehyd nachzuweisen.

Die Möglichkeit, auf diese Weise Aldehyd nachzuweisen, wurde in einem Vorversuch sichergestellt, bei dem über einkondensiertes Buten Ozon/Sauerstoff geleitet wurde. Nach Aufarbeitung zeigt sich mit Schiffs Reagenz eine deutliche Rotfärbung.

Es konnte jedoch auf TiO_2 kein Ozon gefunden werden. Die Ursache liegt vermutlich darin, daß sich einerseits Ozon bei höheren Temperaturen sehr leicht zersetzt, wobei das TiO_2 selbst einen gewissen katalytischen Effekt ausüben könnte und andererseits die Ozonids ebenfalls äußerst temperaturempfindlich sind. Sie werden am besten bei möglichst niedrigen Temperaturen gebildet (111). Eine weitere Möglichkeit wäre, daß überhaupt kein O_3 bzw. O_3^- auf der Oberfläche vorhanden war.

Deshalb wurden ca. 100 mg ozonisiertes TiO_2 in eine Falle mit Gaseinleitungsrohr gegeben, auf -78°C gekühlt und ge-

trocknetes Buten aufkondensiert. Nach mehrstündigem Rühren mit dem Magnetrührer wurde 2 ml Eisessig und eine Spatelspitze Zn-Staub zugegeben und langsam auf 0°C erwärmt, wobei das überschüssige Buten entweicht.

Prüfung von Aldehyd:

Ca. 0,5 ml der über dem TiO_2 stehenden Probelösung wurden mit 0,5 ml Schiffs Reagenz versetzt und die sich entwickelnde Rotfärbung im Vergleich zu einer Blindprobe (Eisessig + Zn-Staub + Schiffs Reagenz) beobachtet.

Ergebnisse:

Bei 100°C ozonisiertes und entgastes TiO_2 zeigt im Vergleich zur Blindprobe keine deutlichere Rotfärbung.

Eine bei 100°C ozonisierte Probe wurde ohne Entgasen mit Buten umgesetzt, es konnte ebenfalls kein Aldehyd gefunden werden.

Wurde dagegen bei -78°C ozonisiert und entgast und anschließend die Umsetzung mit Buten durchgeführt, ohne daß die Probe höheren Temperaturen ausgesetzt wurde, trat in mehreren Versuchen eine starke Rotfärbung auf.

Die Anwesenheit von physisorbiertem Ozon konnte durch das Entgasen bei einer Temperatur, die 33°C über dem Siedepunkt des Ozons lag, ausgeschlossen werden.

5.4. Schlußbetrachtung zur Adsorption von Ozon auf TiO_2

Nachdem eine Adsorption von Ozon mit physikalischen Methoden (Thermische Zersetzung, massenspektrometrische Analyse) nicht nachgewiesen werden konnte, gelang dies durch chemische Methoden: Die Oxidation von Ethanol zeigte in eindeutiger Weise

das Vorhandensein einer oxidierenden Spezies. Interessanterweise erfolgte nicht nur Oxidation der alkoholischen Funktion, sondern es wurde auch die Methylgruppe angegriffen (Nachweis von Glyoxal). Ebenso wurde Aceton an einer Methylgruppe oxidiert.

Die Mitwirkung von Hydroxylradikalen konnte durch Lichtaustauschluß und Vergleichsbestimmungen mit unbehandeltem TiO_2 ausgeschlossen werden.

Für den IR-spektroskopischen Nachweis sind die gebildeten Mengen an Oxidationsprodukten zu gering. Dies stimmt überein mit der Tatsache, daß die Menge der adsorbierten Spezies ebenfalls sehr gering ist, sie konnte jodometrisch zu ca. 3 - 4 $\mu\text{Mol/g}$ bestimmt werden.

Die Umsetzung der ozonisierten Proben mit Buten zeigt aus der Analyse der Reaktionsprodukte, daß es sich bei der adsorbierten Spezies mit großer Wahrscheinlichkeit um das Ozonid-Ion handelt. Es konnte Aldehyd nachgewiesen werden, für dessen Bildung nur das Reaktionsschema der Ozonolyse in Frage kommt. Ebenso deutet die Temperaturempfindlichkeit der Spezies auf Ozon bzw. Ozonid.

Erfolgversprechend bei Identifizierung der geringen adsorbierten Menge wäre der Einsatz der ESR-Spektroskopie; für das Teilchen O_3^- liegen bereits Literaturdaten vor (50 - 52, 103).

6. REAKTION MIT ETHAN UND ETHEN

Titandioxid wurde einer Kohlenwasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und mit UV-Licht bestrahlt, die Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch analysiert. Im Falle des Ethans wurde versucht, sowohl mögliche Dehydrierungsprodukte (Ethen) als auch Oxidationsprodukte wie Ethanol, Acetaldehyd oder H_2O und CO_2 nachzuweisen. In Gegenwart von Ethen könnten entweder Hydrierungsprodukte (65) oder ebenfalls oxidierte Spezies (64) gebildet werden, denn die belichtete Oberfläche kann sowohl photoreduzierend als auch photooxidierend wirken. Für die Erklärung der reduzierenden Eigenschaften ist von BOONSTRA (65) die Bildung von Wasserstoff-Atomen postuliert worden, die Oxidationsreaktionen sollen dagegen mit Hilfe von Hydroxylradikalen, in Gegenwart von Sauerstoff auch mit adsorbiertem O_2^- -Ionen ablaufen.

Um fest adsorbierte Reaktionsprodukte zu erfassen, wurde die Probe nach der Reaktion thermisch zersetzt. Alle Spektren wurden im Massenbereich 1 bis ca. 60 aufgenommen.

6.1. Experimentelles

0,5 g Anatas P 25/I wurden, wie in Kap. B 4.1. beschrieben, in dünner Schicht in einem Rundkolben verteilt und an der Massenspektrometer-Apparatur (s. exp. Teil) sechs Stunden bei Raumtemperatur entgast. Die Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff-Gas wurde entweder direkt anschließend durchgeführt oder die Probe zunächst unter UV-Belichtung 12 Stunden mit Sauerstoff (10 Torr) behandelt, der dann in chemisorbierter Form (als O_2^-) vorliegen soll. Danach wurde vier Stunden bei RT entgast.

Die Gase (Ethan und Ethen, Fa. MESSER Griesheim, Reinheit 99,9 %) wurden durch Ausfrieren bei 77 K und langsames Abdestillieren in die Vorratsbehälter des Vakuumsystems gebracht. Für die Reaktion wurde die TiO_2 -Probe einem Druck von 5 Torr Gas (entsprechend ca. 20 μMol) ausgesetzt und 24 h bestrahlt.

Bei einigen Versuchen wurde mit einer veränderten Anordnung gearbeitet: Anatas wurde zusammen mit einem Magnetfisch in einem kleinen Rundkolben gegeben und während der Bestrahlung magnetisch gerührt. Es sollte dadurch eine höhere Ausbeute an Reaktionsprodukten erzielt werden, da dabei sowohl eine bessere Belichtung der gesamten TiO_2 -Einwaage als auch eine gute Durchmischung der Reaktanden gegeben war.

6.2. Ergebnisse und Diskussion

Reaktion mit Ethan

Zunächst wurde das Massenspektrum des Ethans aufgenommen und die Peakhöhen auf den intensivsten Peak normiert (amu 28, relative Intensität 100). Das Restgasspektrum ist bei allen folgenden Angaben der Peakhöhen berücksichtigt. Die folgende Abbildung 36 a zeigt das Spektrum des Ethans nach 24 h Reaktionszeit mit entgastem Titandioxid. Das gleiche Bild ergibt sich, wenn TiO_2 mit Sauerstoff vorbehandelt wurde. Beide Spektren sind mit dem selbst aufgenommenen und dem Literaturspektrum des Ethans - abgesehen von unbedeutenden Abweichungen - identisch.

Nach der Reaktion wurde evakuiert, der Hahn zur Pumpe geschlossen und die Probe auf 250°C erhitzt. Das Desorptionsspektrum (36 b) zeigt, daß vor allem H_2O und CO abgegeben wurden.

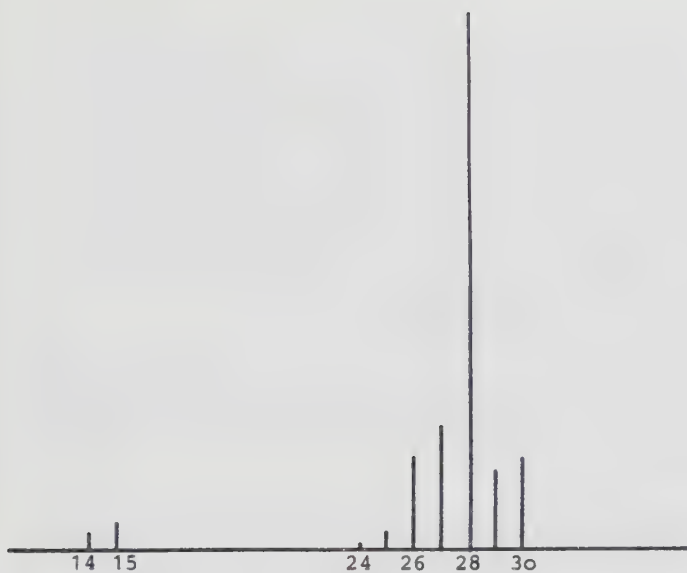


Abb. 36 a: Massenspektrum des Ethans nach Rk.mit TiO_2

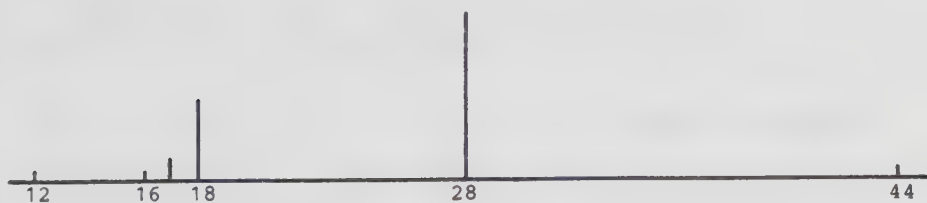


Abb. 36 b: Desorptionsspektrum $\text{TiO}_2/250^\circ\text{C}$ nach Rk. $\text{TiO}_2/\text{Ethan}$

Bei der Masse 44 auftretende, kleine Peak ist auf CO_2 zurückzuführen, eindeutige Schlüsse, ob es sich um ein Reaktionsprodukt des Ethans handelt, können aber nicht gezogen werden, da im Restgasspektrum ebenfalls geringe Mengen CO_2 vorhanden sind. Das mögliche Oxidationsprodukt Acetaldehyd (amu 44) kann ausgeschlossen werden, da dessen intensivster Peak bei amu 29 erscheinen würde. Bei Masse 31 (= intensivster Peak des Ethanols) konnte auch bei empfindlichster Geräteeinstellung in keinem Fall ein Peak gefunden werden.

Bei der Reaktion der belichteten Titandioxidoberfläche mit Ethan konnte also auch nach der thermischen Zersetzung kein Hinweis auf ein Oxidationsprodukt erhalten werden.

Wegen der Ähnlichkeit des Spektrums zu Ethen (vergl. Abb. 37 a) ist eine Dehydrierung des Ethans massenspektrometrisch nur schwierig nachzuweisen; einzig einen kleinen Peak der Masse 24, der nach der Reaktion mit Ethan zu beobachten war, könnte man dem Ethen zuordnen.

Eine massenspektrometrisch nachweisbare Menge an Reaktionsprodukt könnte möglicherweise bei Änderung der experimentellen Anordnung gebildet werden. Dabei müßte das Gas z.B. mit einer Umlaufpumpe in Bewegung gehalten werden, um auf diese Weise einen meßbaren Umsatz zu erzielen.

Reaktion mit Ethen

Das Massenspektrum des Ethens ist in Abb. 37 a wiedergegeben. Ein Vergleich mit Literaturdaten (101) ist hier schwierig, da die Angaben von drei verschiedenen Quellen z.T. erheblich voneinander abweichen. Rein qualitativ ergibt sich übereinstimmend die Intensitätsreihenfolge $28 > 27 > 26 > 25$.

Abb. 37 b zeigt das Spektrum nach 24-stündiger UV-Bestrahlung des TiO_2 mit Ethen. Die Massenpeaks 15 und 16 und der höhere Peak 14, die in Versuchen mit beiden beschriebenen

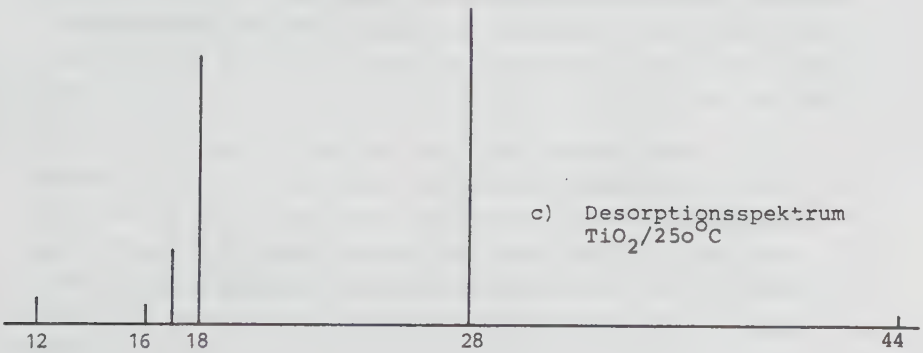
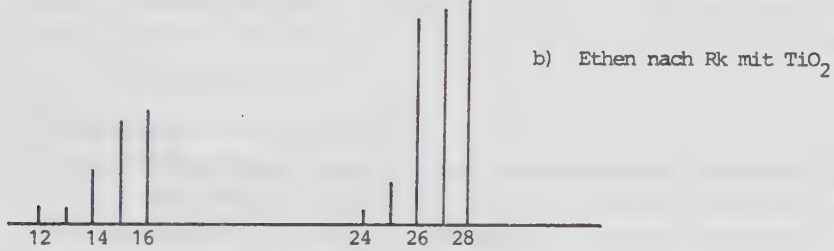
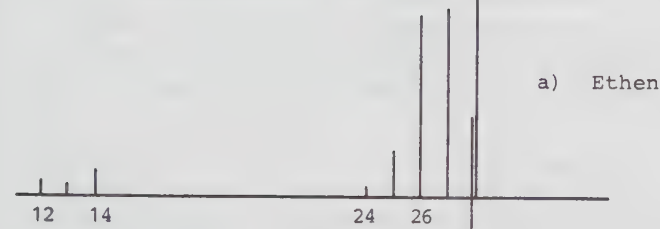


Abb. 37 Massenspektren $\text{TiO}_2/\text{Ethen}$

apparativen Anordnungen auftraten, beweisen, daß Methan entstanden war. CO kann ausgeschlossen werden, da es nur eine sehr geringe Tendenz zur Fraktionierung zeigt. In der Literatur wird das Intensitätsverhältnis 28 : 12 : 16 mit 100 : 5 : 3 angegeben, eigene Messungen brachten ein Verhältnis von 100 : 7 : 4. Weitere Kohlenwasserstoffe wie Ethan und durch Dimerisierung und Fraktionierung entstandene höhere Alkane wurden nicht in nachweisbaren Mengen gebildet.

Die thermische Zersetzung der Probe (s. Abb. 37 c) brachte keinen Hinweis auf weitere Reaktionsprodukte, bis zur Masse 60 konnte wiederum nur die Desorption von H_2O , CO und etwas CO_2 festgestellt werden.

Es zeigt sich also, daß Titandioxid in der Lage ist, ungesättigtes Ethen zu fraktionieren und zu hydrieren. Dies könnte möglicherweise auf photochemisch erzeugte Wasserstoff-Atome zurückzuführen sein. Sauerstoffhaltige Oxidationsprodukte konnten auch nach reiner thermischer Zersetzung der Probe nicht gefunden werden.

Bei der Reaktion zwischen Ethen und einer nicht belichteten Magnesiumoxidoberfläche, auf der O^- -Ionen adsorbiert sind, wird ebenfalls Methan gebildet, das hier erst nach Erhitzen der Probe auf $450^{\circ}C$ frei wird. Von LUNSFORD (62) wird ein Reaktionsschema vorgeschlagen, bei dem Ethen in mehreren Reaktionsschritten zu Acetat oxidiert wird, das chemisorbiert bleibt. Erst beim Erhitzen wird dieses in Methan und Carbonat gespalten (s. S. 14).

C. UNTERSUCHUNGEN AN ZINKOXID

1. CHARAKTERISIERUNG DER ZINKOXIDE

1.1. Untersuchte Präparate

ZnO (NJ)

Das in Kap. A. 6. beschriebene Ausgangsmaterial der Fa. New Jersey Zinc Co. wird mit ZnO(NJ) abgekürzt.

ZnO aus ZnCO₃

Zinkcarbonat wurde in einer fettfreien Hochvakuumapparatur 20 Stunden bei 250°C, 300°C und 350°C erhitzt, wobei es sich quantitativ in Zinkoxid umwandelt (112).

"Gelbes" ZnO (aus ZnO₂)

Beim Erhitzen von Zinkperoxid im Vakuum zersetzte sich dieses bei ca. 200°C unter Freisetzen von Sauerstoff zu Zinkoxid.

Dieses Zinkoxid zeigte eine bei Raumtemperatur stabile, zitronengelbe Farbe. Die Natur dieser Gelbfärbung wurde im Kap. C. 3. näher untersucht.

"Rotes" ZnO

Das von MYLIUS und FROMM (68) als erste beschriebene rötlich gefärbte (auch als rosa oder lachsfarben beschrieben) Zinkoxid entsteht durch Erhitzen von Zinkoxid mit stickstoffhaltigen Salzen. Die Natur dieser gefärbten Produkte bzw. die Ursache für die Rotfärbung ist aber bis heute nicht eindeutig geklärt. Im Abschnitt C. 4. wird über Untersuchungen hierzu berichtet.

1.2. Spezifische Oberflächen

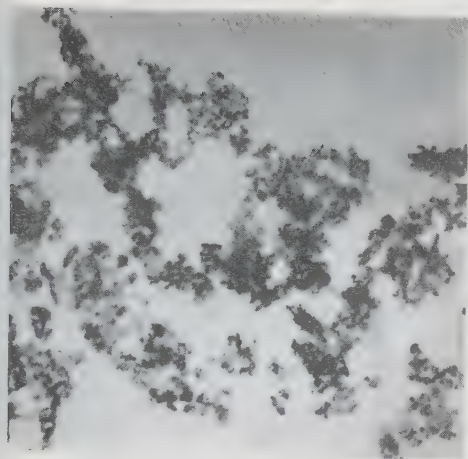
Die Ergebnisse der mit dem Areameter durchgeführten Messungen sind in Tab. 28 angegeben.

Tab. 28: Spezifische Oberflächen von Zinkoxid

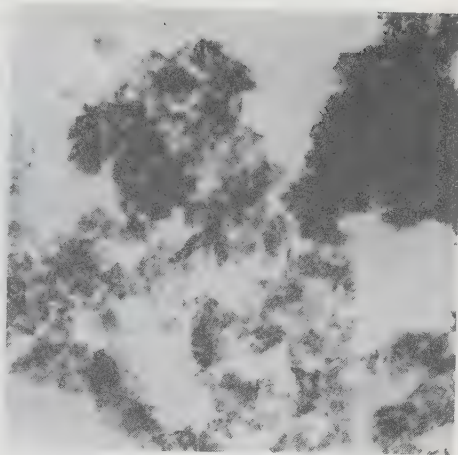
Probe	Ausheiztemperatur (°C)	S (m ² /g)	Mittel
ZnO (NJ)	150	31,9	33
	150	33,8	
	150	33,1	
	350	23,1	23
	350	22,9	
	600 (Vak.)	11,1	11
	600	11,7	
ZnO aus ZnCO ₃	250	104,0	103
	250	102,0	
	300	105,2	104
	300	102,0	
	350	34,1	33
	350	32,6	
Rotes ZnO aus ZnO (NJ)	150	46,3	44
	150	46,4	
	150	42,0	
	150	43,0	
Gelbes ZnO	150	30,2	30
	150	30,3	

Das Zinkoxid sintert bereits bei 350°C merklich, die Oberfläche verringert sich um 30 %, bei Erhitzen auf 600°C im Vakuum sogar um 65 %. Das gilt sowohl für ZnO aus ZnCO₃ als auch für ZnO (NJ). Wie Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen, wandelt sich Zinkcarbonat beim Erhitzen auf 250°C sowohl an Luft als auch im Hochvakuum quantitativ in Zinkoxid um, der Kohlenstoffgehalt betrug nur mehr 0,52 %. Die spezifische Oberfläche betrug 103 m²/g, nach Erhitzen auf 350°C verringert sie sich auf ein Drittel. Rotes ZnO hat gegenüber unbehandeltem eine etwas größere Oberfläche, worauf im folgenden Kap. C. 1.3. näher eingegangen wird.

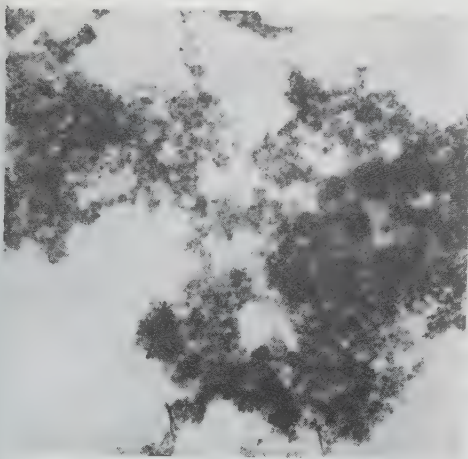
1.3. Elektronenmikroskop-Aufnahmen



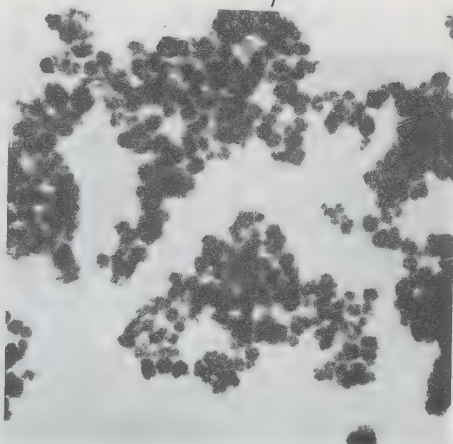
I



II



III

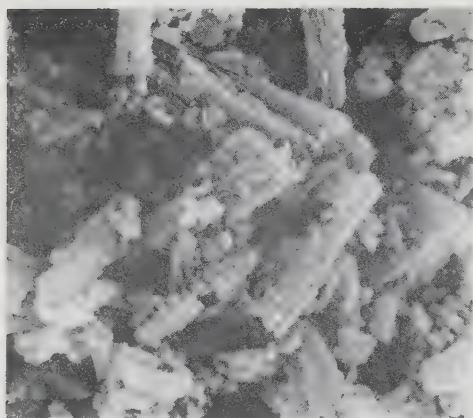


IV

- I ZnO (NJ)
- II ZnO aus ZnCO_3 (350°C)
- III Rotes ZnO
- IV ZnO aus ZnO_2 (gelbes ZnO)

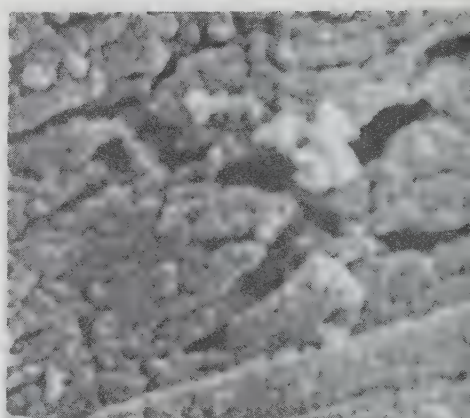
Alle Vergrößerungen:
1 : 20 000

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen



V a

10 μm



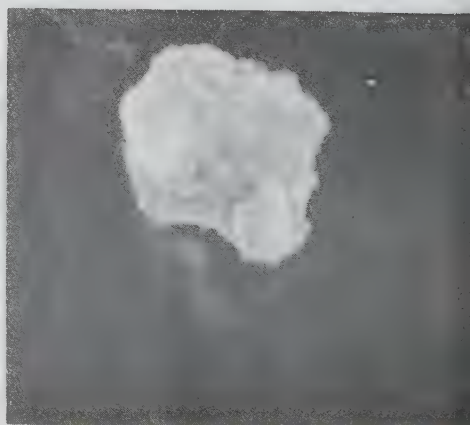
V b

1 μm



VI a

1 μm



VI b

1 μm

V ZnCO_3

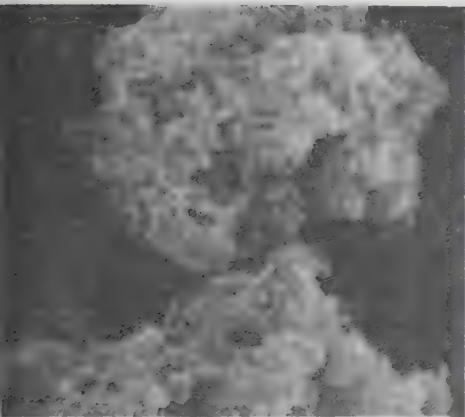
- Vergrößerung: V a 1: 2400

V b 1: 40000

VI ZnO aus ZnCO_3 (350°)

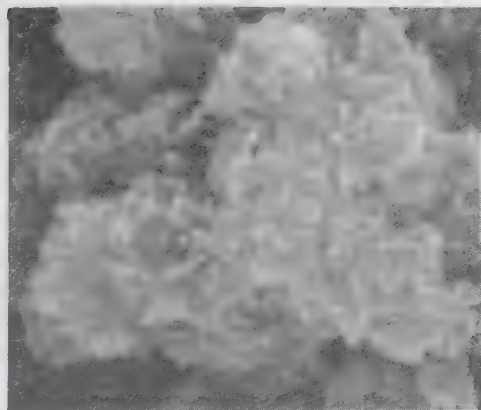
- Vergrößerung: VI a 1: 5300

VI b 1: 12700



VII a

1 µm



VII b

1 µm

VII ZnO (NJ)

VII a - Vergrößerung: 1 : 12 400

VII b - Vergrößerung: 1 : 29 300

Anmerkungen zu den Aufnahmen

Unbehandeltes Zinkoxid (NJ) ($S = 33 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigt auf dem Bild I Teilchen mit ca. $0,01 - 0,2 \text{ µm}$ Durchmesser, die kugelige bis unregelmäßige Gestalt haben und zum größeren Teil Agglomerate bilden. Einzelne Objekte kommen nur sehr selten vor.

Bedeutend informativer sind die Raster-Aufnahmen (VII a und b). Die Aufnahme VII b stellt einen Ausschnitt vom unteren Rand des Bildes VII a (beide ZnO (NJ)) dar. Die einzelnen Partikel haben eine durchschnittliche Gestalt wie das obere Teilchen des Bildes VII a, die untere Bildhälfte stellt einen Teil eines größeren Teilchens dar.

Als Primärstruktur sind Plättchen erkennbar, von denen einige ausgemessen wurden. Als Rechtecke vermessen ergeben sich Größen von ca. $0,2 \times 0,1 \mu\text{m}$ (Mittel aus sechs Objekten von VII b). Die Struktur ist sehr locker und dünn, die Plättchendicke wird auf $0,02 \mu\text{m}$ geschätzt.

Es treten auch vergleichsweise große Nadeln auf, wie in Bild VII a zu erkennen ist. Durch Drehen der Probe konnte gezeigt werden, daß es sich nicht um senkrecht gestellte Plättchen handelt. Die Nadeln sind jedoch selten und kommen nicht in jedem Partikel vor. Ihre Länge beträgt $0,5 - 0,2 \mu\text{m}$, ihre Dicke ca. $0,05 \mu\text{m}$.

Die energiedispersive Analyse zeigt keine nachweisbaren Verunreinigungen.

Im Gegensatz dazu ist ZnO , das bei 350°C aus ZnCO_3 dargestellt wurde, viel kompakter und besteht aus wesentlich größeren Partikeln, was auch erst aus den Raster-Aufnahmen ersichtlich wird (siehe Bild VI a und b).

Bild VI a stellt ein häufig zu sehendes Objekt dar, etwa die Hälfte aller Teilchen hat diese charakteristische Tropfenform.

Bild VI b zeigt eine andere Form der Teilchen, die wesentlich kleiner, weniger kompakt und eher würfelförmig (Kantenlänge $2 \mu\text{m}$) sind. Sie bestehen, wie auch die Teilchen VI a, aus unregelmäßig geformten Plättchen mit einer durchschnittlichen Größe von $0,2 \mu\text{m}$, die in der stärkeren Vergrößerung VI b deutlich erkennbar werden. Nadelförmige Partikel wie bei $\text{ZnO}(\text{NJ})$ konnten trotz intensiver Suche nicht gefunden werden.

Die Aufnahmen V a, b des Ausgangsproduktes ZnCO_3 zeigen keinerlei morphologische Verwandtschaft mit dem daraus entstandenen Zinkoxid. In Bild V a sind für Fällungsprodukte typische Strukturen zu sehen, bei großer Vergrößerung (V b) wird die völlige Strukturlosigkeit des Materials erkennbar.

Als Verunreinigungen des ZnO aus ZnCO_3 wurde Calcium und Chlorid nachgewiesen.

Die Aufnahme III läßt erkennen, daß die Partikel des roten Zinkoxids gegenüber dem ZnO(NJ) aus dem es hergestellt wurde, entsprechend seiner größeren spezifischen Oberfläche kleiner sind (durchschnittlich halb so groß).

Dies könnte dadurch erklärt werden, daß sich bei der Darstellung zu Anfang des Erhitzens etwas Zinkoxid im teilweise geschmolzenen Ammoniumcarbaminat löst. Im weiteren Verlauf zer setzt sich Ammoniumcarbaminat und läßt feine Partikel von rotem ZnO zurück.

Das ZnO aus ZnO_2 (gelbes ZnO, Bild IV) zeigt Partikel mit durchschnittlich $0,15 \mu\text{m}$ Durchmesser. Sie lassen keine besonderen Merkmale erkennen.

1.4. Bestimmung der Oberflächengruppen

1.4.1. Aktiver Wasserstoff nach ZEREWITINOW

Die Menge der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Zinkoxids wurde in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur bestimmt. Die Proben wurden ca. 20 h im Stickstoffstrom bei der angegebenen Temperatur ausgeheizt, die Reaktionszeit mit dem GRIGNARD-Reagenz betrug 30 - 40 min. Die Ergebnisse sind im Folgenden tabellarisch zusammengefaßt.

Tab. 29: Aktiver Wasserstoff des ZnO

Probe	Ausheiz- temp. (°C)	akt. H (µVal/g)	OH-Gruppen/ nm ²
ZnO (NJ)	100	750	13,7
ZnO (NJ)	200	726	13,2
ZnO (NJ)	300	605	11,0
ZnO (NJ)	600	53	2,8
Rotes ZnO	200	766	10,8
Rotes ZnO	300	644	8,8
ZnO aus ZnCO ₃	300	968	5,6

Bei einem Platzbedarf von ca. $7,8 \text{ \AA}^2$ (Radius des O^{2-} : $2,8 \text{ \AA}$) für eine Hydroxylgruppe kann man für die niedrigeren Entgasungstemperaturen vollständige Hydroxylierung der Oberfläche des ZnO(NJ) annehmen. Die Hydroxylgruppen besitzen eine bemerkenswerte thermische Stabilität: Der Abbau beginnt erst oberhalb 200°C , bei 300°C ist der größte Teil der Gruppen noch vorhanden.

Es kann ausgeschlossen werden, daß der hohe Hydroxylgehalt durch Bildung von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aus ZnO verursacht wird. Es wird berichtet, daß ZnO sein Pulverdiagramm nicht ändert, selbst wenn es bei Raumtemperatur vier Wochen unter Wasser lagert. Außerdem würde sich $\text{Zn}(\text{OH})_2$ schon bei 12-stündigem Entgasen bei 100°C im Hochvakuum quantitativ in ZnO umwandeln (112).

Die Oberfläche des aus Zinkcarbonat dargestellten Zinkoxids trägt wesentlich weniger Hydroxylgruppen; unter der Annahme eines porenfreien Produktes beträgt der Hydroxylierungsgrad nur knapp 50 %.

1.4.2. Aktiver Wasserstoff durch Deuteriumaustausch

Der für $\text{ZnO}(\text{NJ})$ ermittelte Wert wurde mittels einer Bestimmung durch Deuteriumaustausch überprüft.

Nach 24-stündigem Entgasen der deuterierten Probe bei 200°C wurde mit H_2O zurückgetauscht (Reaktionszeit 20 h).

Als Mittelwert von insgesamt neun Messungen zweier verschiedener Einwaagen ergab sich ein Deuteriumgehalt des $\text{ZnO}(\text{NJ})$ von $650 \mu\text{Val/g}$.

1.4.3. Thermische Entwässerung

Zur Bestimmung der auf $\text{ZnO}(\text{NJ})$ adsorbierten Gruppen wurde eine temperatur-programmierte Zersetzung durchgeführt und die desorbierten Gase massenspektrometrisch analysiert. Die Probe wurde vorher 24 h bei Raumtemperatur entgast, die Heizrate des linearen Temperaturprogramms betrug $\beta = 2,5^\circ/\text{min}$.

Den Verlauf der Zersetzung kann man aus Abb. 36 entnehmen, in der die gesamte desorbierte Gasmenge (in $\mu\text{Mol/g}$) sowie

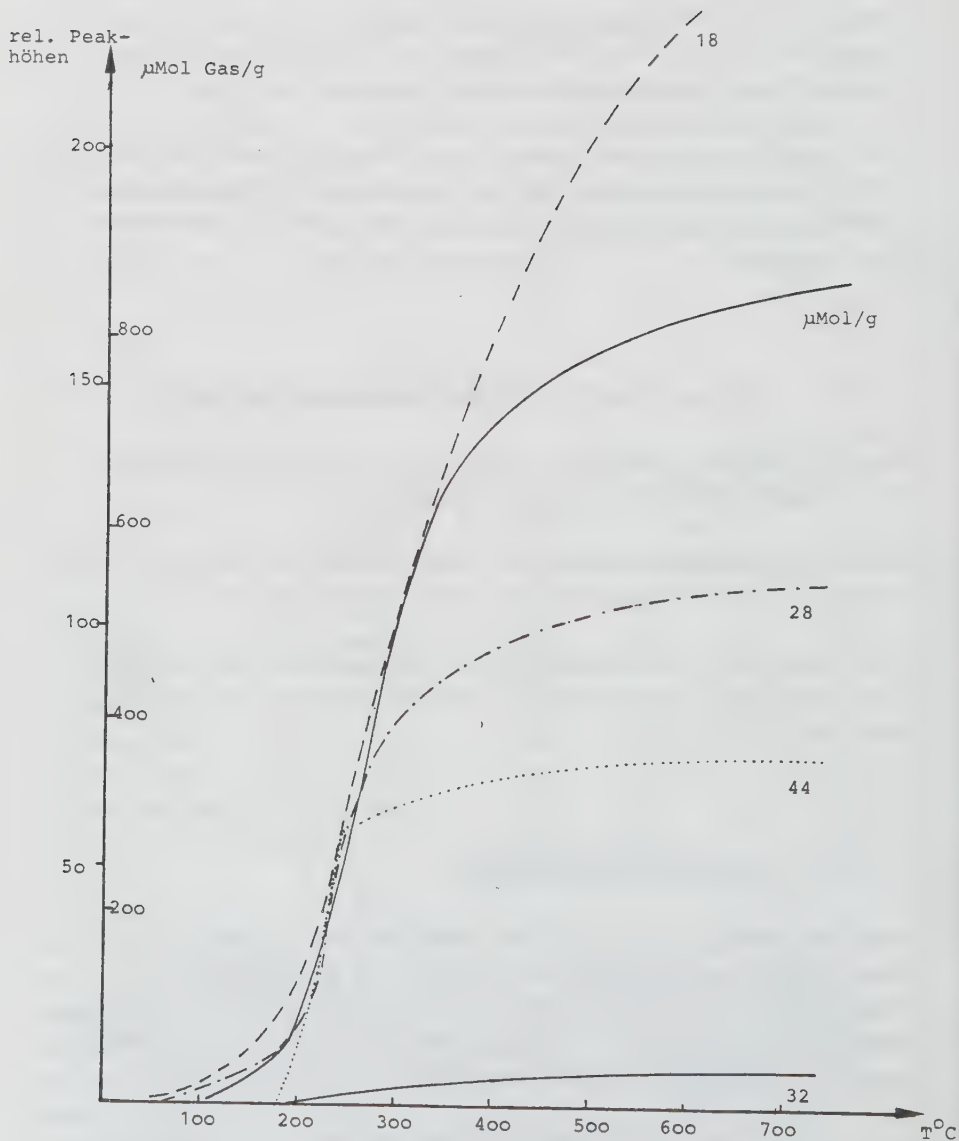


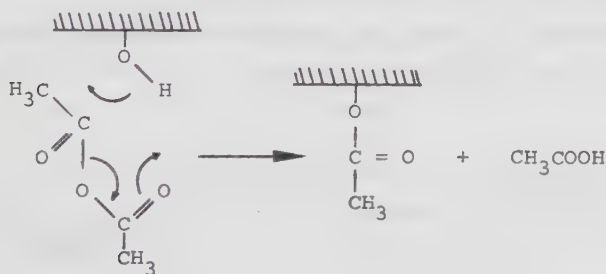
Abb. 36: Temp. progr. Zersetzung von ZnO (NJ)

die relativen Massenpeaks der einzelnen Gase dargestellt sind.

Bis 800°C wurden insgesamt 850 µMol Gas/g abgegeben, dessen Hauptbestandteil von den Hydroxylgruppen stammendes Wasser war.

1.4.4. Reaktion mit Acetanhydrid und Essigester

Die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Zinkoxids sollten durch Reaktion mit Acetanhydrid und Essigester durch Acetatgruppen ersetzt werden. Der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus sei für das Acetanhydrid skizziert:



Eine bestimmte Menge des acetylierten, wieder entgasten Produkts wurde genau eingewogen und im Überschuß mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei die Acetatgruppen quantitativ wieder gegen Hydroxylgruppen zurückgetauscht wurden. Die entstandene, vom Zinkoxid abfiltrierte Natriumacetatlösung wurde durch einen Kationenaustauscher geschickt und die freigewordene Essigsäure potentiometrisch (Glas- und Kalomelektrode) gegen 0,05 n NaOH auf einen pH-Wert von 8,9 titriert. Das Potentiometer wurde vorher mit Pufferlösungen geeicht.

Zunächst wurde die Umsetzung von ZnO(NJ) mit Acetanhydrid in flüssiger Phase im Soxhlet-Extraktor vorgenommen (Reaktionszeit 20 h). Anschließend wurde das Acetanhydrid gegen Benzol ausgetauscht, um den Überschuß an Acetanhydrid zu entfernen (Reaktionszeit 48 h), schließlich wurde die Probe ca. 15 h bei 150°C und 10^{-5} Torr entgast.

In mehreren Bestimmungen wurden bei dieser Behandlung des Zinkoxids Werte um 8,6 mVal Acetat/g ZnO gefunden. Eine bei einer Probe durchgeführte Kohlenstoffanalyse brachte einen Gehalt von 20 % C, was mit obigen Ergebnissen gut übereinstimmt (relativer Fehler: kleiner als 4 %).

Da reines Zinkacetat einen rechnerischen Kohlenstoffgehalt von 26 % besitzt, würde das bedeuten, daß bei einer Umsetzung in flüssiger Phase zu fast 80 % Zinkacetat entstanden ist. Dies wird bestätigt durch ein Infrarotspektrum des Produktes (KBr-Preßling), s. Abb. 37.

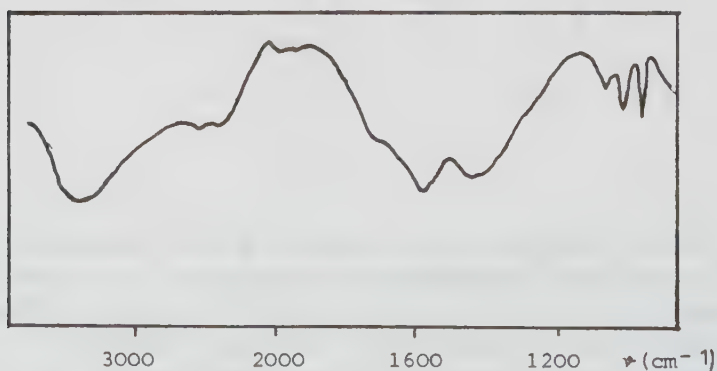


Abb. 37: Infrarotspektrum des ZnO/Acetanhydrid in flüssiger Phase

Das Spektrum erweist sich identisch mit dem aus der Literatur entnommenen Spektrum des $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Man kann die antisymmetrische und symmetrische Carboxylat-Schwingung (1450 und 1560 cm^{-1}) erkennen mit einer Schulter bei 1700 cm^{-1} , die auf die bei der Reaktion entstandene Essigsäure zurückzuführen sein dürfte.

In den folgenden Experimenten wurde deshalb das bei 150°C entgaste Zinkoxid über die Gasphase mit Acetanhydrid behandelt (Verfahren und Apparatur s. Kap. B. 1.1.; Reaktionszeit 7 h, Temperatur 150°C) und anschließend ebenfalls bei 150°C erneut entgast. Die Umsetzung wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen mit Essigester durchgeführt, was aus dem Grund vorteilhaft erschien, weil hier keine freie Essigsäure, die das ZnO -Gitter angreifen könnte, sondern Ethanol entsteht.

Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung ergaben folgende Mittelwerte (aus je zwei Ansätzen mit Acetanhydrid und Essigester; von jeder Probe drei Analysen):

Acetylierung des $\text{ZnO}(\text{NJ})$ mit	$\mu\text{Val OAc/g}$	Fehler
Acetanhydrid (g)	415	$\pm 6\%$
Essigester (g)	428	$\pm 5\%$

In einem Fall wurde der aktive Wasserstoff einer mit Essigester acetylierten Probe nach ZEREWITINOW bestimmt; es wurden $245\text{ }\mu\text{Val akt. H/g}$ gefunden. Die Summe der Gehalte an akt. H und Acetat ergibt sich damit zu $673\text{ }\mu\text{Mol/g}$, was mit den bisherigen Ergebnissen gut übereinstimmt.

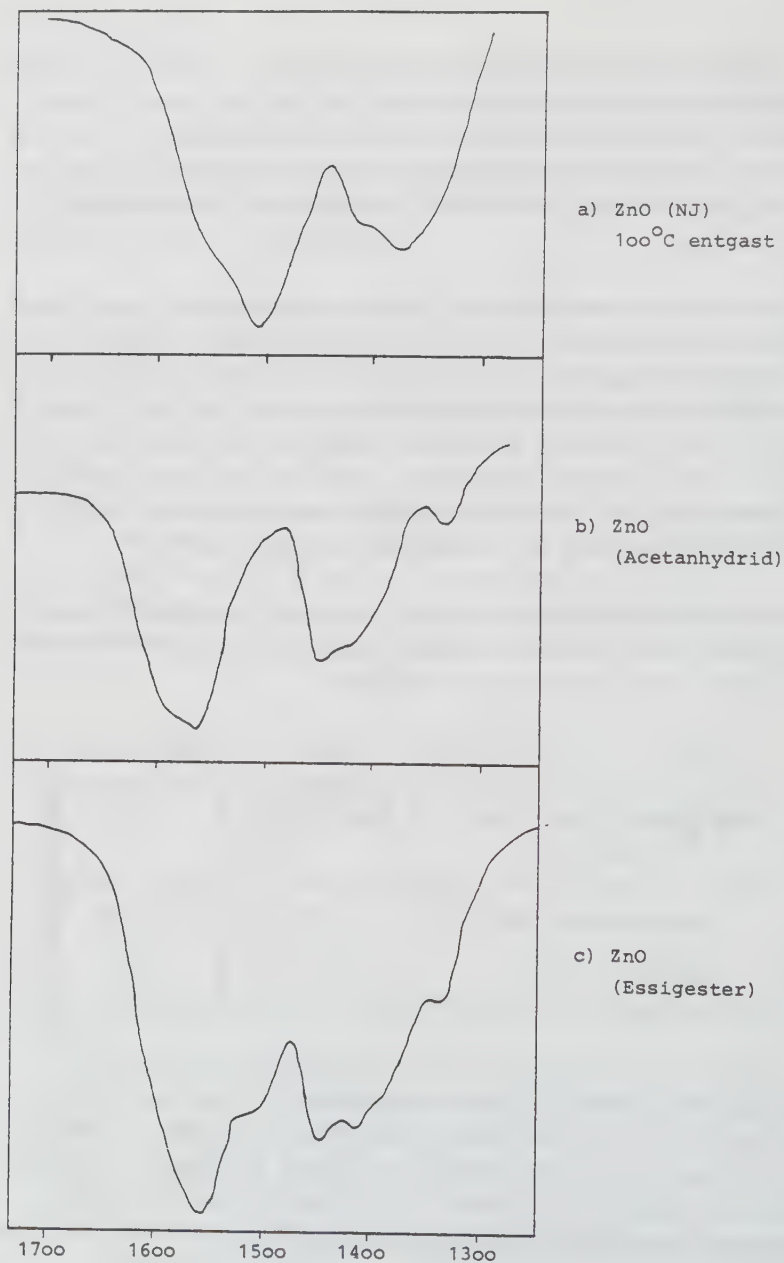


Abb. 38: Infrarotspektren von unbehandeltem und acetyliertem ZnO

Die Ergebnisse zeigen, daß die Acetylierung in beiden Fällen zwar zur gleichen Menge Acetatgruppen führt, aber nicht vollständig verläuft.

Die Infrarotspektren der acetylierten Produkte zeigen ebenfalls ein identisches Bild (Abb. 38 b) und c)). Zum Vergleich ist das Infrarotspektrum des unbehandelten Zinkoxids in Abb. 38 a) wiedergegeben, denn dieses hat im gleichen Bereich Absorptionsbanden, die von adsorbiertem Carbonat herrühren (1390 und 1500 cm^{-1}). Die Zuordnung dieser Carbonatbanden wurde in Übereinstimmung mit der Literatur (113) getroffen und außerdem durch folgendes Experiment bestätigt:

Ein Substanzpreßling ZnO(NJ) wurde in einer geschlossenen Meßzelle bei 200°C und 10^{-5} Torr über Nacht entgast. Es konnte nur mehr die breite OH-Bande bei 3350 cm^{-1} gefunden werden, Banden im Bereich 1500 cm^{-1} waren nur mehr andeutungsweise vorhanden.

Die Carboxylatschwingung der acetylierten Zinkoxide erscheinen dagegen bei 1450 und 1560 cm^{-1} . Das Fehlen der typischen Säureanhydrid- (1780 und 1830 cm^{-1}) bzw. Essigesterbanden (1745 cm^{-1}) weist ebenfalls darauf hin, daß die Reaktion den erwarteten Verlauf genommen hat.

1.4.5. Reaktion mit Methanol

Durch die Reaktion von Zinkoxid mit Alkohol sollten, wie bei einer Reihe anderer Oxide, die oberflächenständigen Hydroxylgruppen verestert werden. Der erreichbare Umsetzungsgrad sollte dabei aus sterischen Gründen mit steigendem Molgewicht der Alkohole abnehmen, mit Methanol also am größten sein.

In welchem Ausmaß eine Methoxylierung der Zinkoxidoberfläche möglich ist, darüber sollten die folgenden Versuche Aufschluß geben.

Durchführung

Die Behandlung des ZnO(NJ) mit Methanol erfolgte in flüssiger Phase in einem Soxhlet-Extraktor. Ca. 1 g des bei 150°C entgasten ZnO wurden mit 50 ml Methanol, dem zur Bindung des bei Veresterung entstandenen Wassers etwas Calciumhydrid zugesetzt war, sechs Tage extrahiert. Gegen das Eindringen von Luftfeuchtigkeit schützte ein auf dem Rückflußkühler aufgesetztes und mit P₄O₁₀ gefülltes Trockenrohr, dessen Füllung täglich ausgewechselt wurde.

Nach 24-stündigem Entgasen im Hochvakuum bei 150°C wurde eine Methoxylbestimmung nach ZEISEL-VIEBÖCK durchgeführt (s. Kap. D. 5.).

Ergebnisse

Als Mittelwert aus je zwei bis drei Bestimmungen ergab sich für drei verschiedene Ansätze Zinkoxid:

1. 46,8 µVal OCH₃/g
2. 39,0 µVal OCH₃/g
3. 43,5 µVal OCH₃/g

Von Probe Nr. 2 wurde der Kohlenstoffgehalt zu 0,22 % bestimmt. Unter Berücksichtigung des Kohlenstoffgehaltes von unbehandeltem Zinkoxid (0,17 % adsorbiertes CO₂) ergab sich ein Wert von 0,05 % C, entsprechend 42 µMol OCH₃/g.

Wegen der geringen Mengen Kohlenstoff ist dies jedoch keine sehr zuverlässige Bestätigung obiger Ergebnisse.

Bei der methoxylierten Probe Nr. 2 durchgeführte Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOW ergaben 572 µVal akt. H/g, die Summe aus akt. H und Methyolat beträgt 611 µMol/g.

Die Werte zeigen, daß selbst bei sechstägiger Reaktionszeit nur ein geringer Teil der Hydroxylgruppen der Zinkoberfläche mit Methanol reagiert (ca. 7 %), was durch den hohen Restgehalt an aktivem Wasserstoff bestätigt wird.

1.4.6. Isoelektrischer Punkt

Das Zeta-Potential von Zinkoxid (NJ) wurde im U-Rohr (s. Kap. B. 1.4.) bei verschiedenen pH-Werten bestimmt und daraus graphisch der isoelektrische Punkt ermittelt (s. Tab. 30 und Abb. 39).

Es ergaben sich Schwierigkeiten, da das NEW-JERSEY-Zinkoxid keine sehr stabilen Dispersionen bildet, also ziemlich leicht ausflockt. Außerdem ist ZnO sowohl in Säuren als auch in Basen löslich.

Erstes Problem konnte durch Optimierung der Meßbedingungen (Einwaage, angelegte Spannung) überwunden werden, über den zweiten Punkt wird berichtet, daß selbst bei feinteiligen, empfindlichen Präparaten im pH-Bereich, in dem gemessen wurde, keine merkliche Auflösung stattfindet (114).

Tab. 30: Zeta-Potentiale von ZnO (NJ)

pH	(mV)
7,30	+ 61,2
8,26	+ 53,1
9,04	+ 36,9
9,10	+ 37,1
9,37	+ 22,0
10,20	- 12,8
10,62	- 31,6
10,78	- 36,1
11,64	- 50,7

Der isoelektrische Punkt wurde zu $\text{pH} = 9,8$ bestimmt (geschätzter Fehler: $\pm 0,1$ pH). Bei allen anderen Zinkoxid-Präparaten waren nach diesen Verfahren wegen des starken Ausflockens keine Messungen möglich.

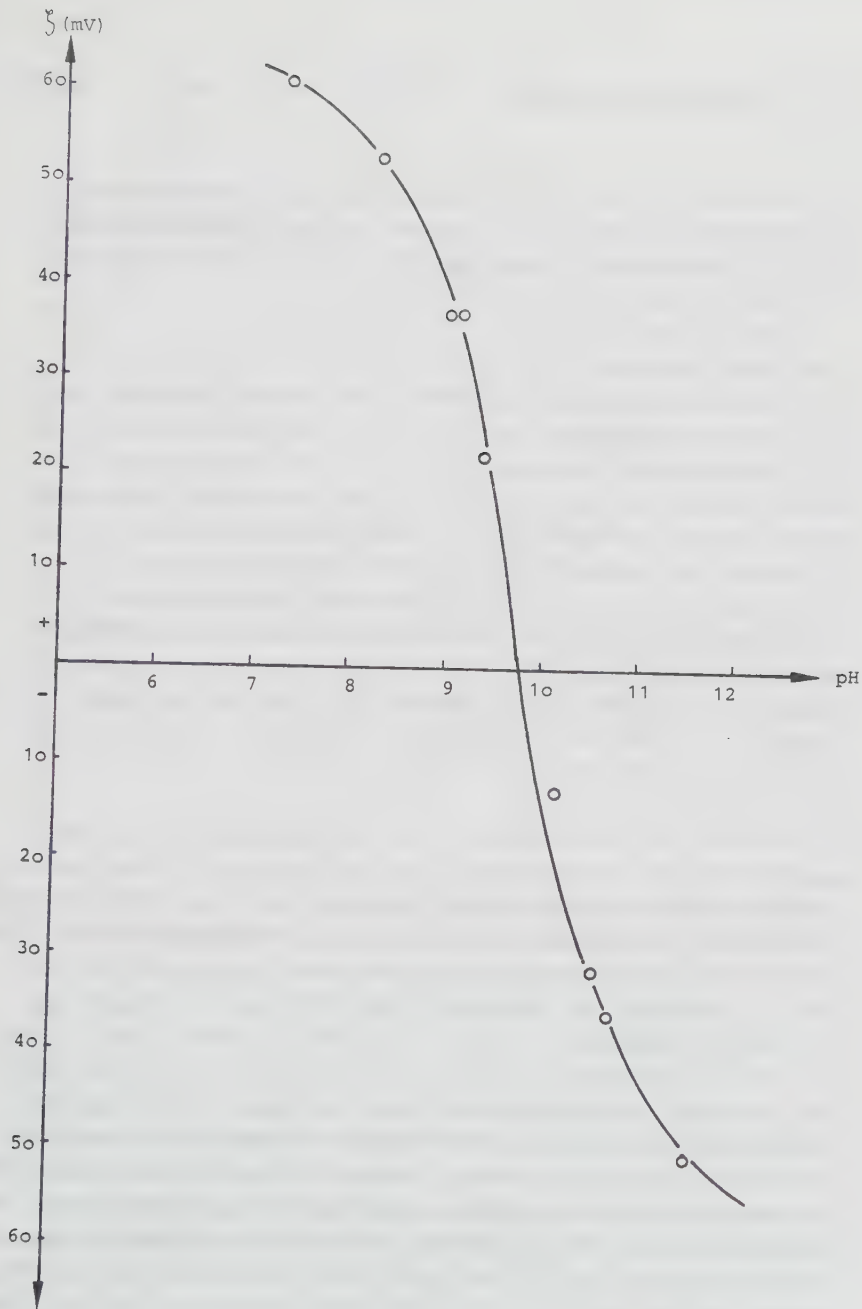


Abb. 39: IEP von ZnO (NJ) bei pH = 9,8

2. REAKTION MIT OZON

Im Zusammenhang mit den beim Titandioxid durchgeführten Untersuchungen (s. Kap. B. 5.) wurden einige Versuche auch auf Zinkoxid-Proben ausgedehnt. Die Umsetzung mit Ozon wurde wie dort beschrieben durchgeführt.

Erwartungsgemäß bewirkte auch hier eine Behandlung bei 100°C eine Reinigung von kohlenstoffhaltigen Kontaminierungen. Eine des öfteren auftretende Vergrauung der Präparate beim Entgasen bei höheren Temperaturen (ab ca. 350°C) durch abgeschiedenen Kohlenstoff konnte durch die Ozonbehandlung verhindert werden. Diese Tatsache und die Ergebnisse der thermischen Zersetzungen des Zinkoxids (s.u.) weisen darauf hin, daß die Graufärbung nicht durch ausgeschiedenes Zink verursacht wird. Ein exakter Vergleich der C-Gehalte ist wegen der raschen Adsorption von CO₂, die den Hauptanteil ausmacht, nur schwer möglich. Die Ergebnisse deuten aber auf eine geringfügige Verminderung des Kohlenstoffgehaltes (um weniger als 0,1 %) nach der Ozonbehandlung hin.

Im Gegensatz zum Titandioxid konnte an den untersuchten Präparaten ZnO(NJ), ZnO(aus ZnCO₃) und ZnO(aus ZnO₂) keine Dunkeladsorption von Ozon festgestellt werden. Alle jodometrisch durchgeführten Nachweise verliefen bei einer Reihe von Versuchen, bei denen Zeit und Temperatur der Ozonbehandlung sowie die Zeitdauer des Entgasens (bei 20°C und 10⁻⁵ Torr) variiert wurden, negativ.

Eine Ausnahme bildete das rote Zinkoxid. Nach der Ozonbehandlung konnte die Adsorption einer geringen Menge einer oxidierenden Spezies nachgewiesen werden (Titration von ausgeschiedenem Jod mit N/100 Natriumthiosulfatlösung unter Stickstoff, Faktor der Na₂S₂O₃-Lösung mittels Urtitersubstanz genau bestimmt).

Tab. 31: Oxidationsäquivalente des ozonisierten roten Zinkoxids

Ozonisierungstemperatur (°C); 24 h	$\mu\text{Val Ox.Äqu.}/\text{g}$	Mittelwert
20°C	5,2 5,2 4,8 7,3 7,2	6,0 Standardabweichung: $\pm 1,2 \mu\text{Val/g}$
20°C, dann vier Tage an Luft aufbewahrt	0,35 0,33	0,3
100°C	2,7 2,35 1,8	2,3

Wie ersichtlich, ist die Adsorption temperaturabhängig, außerdem ist die adsorbierte Spezies unbeständig; so war nach vier Tagen nur mehr ein geringer Rest vorhanden.

Die geringen Mengen ließen die Anwendung weiterer experimenteller Methoden nicht erfolgversprechend erscheinen.

Erwähnt sei lediglich der Nachweis der Reinigung der Zinkoxidoberfläche durch Ozon:

Bei der thermischen Zersetzung von unbehandeltem ZnO(NJ) waren bei Einstellung einer hohen Massenspektrometer-Empfindlichkeit die typischen Massenpeaks von C_1 -, C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen erkennbar. Nach der Ozonbehandlung konnten diese Massenpeaks nicht mehr gefunden werden.

3. REAKTION MIT WASSERSTOFFPEROXID

Im Gegensatz zu Titandioxid vermag Zinkoxid aus verdünnten, wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen kein H_2O_2 zu adsorbieren. Dieses in der Literatur (65) beschriebene Verhalten wurde in einigen Messungen (Konzentration des H_2O_2 zwischen 2 und 10 mMol/l) bestätigt.

Erhöht man jedoch die Konzentration des H_2O_2 , so reagiert Zinkoxid zu Zinkperoxid. So wurde eine Darstellungsmöglichkeit beschrieben, bei der ZnO sechs Tage mit 30 %-igem H_2O_2 bei 20°C behandelt wurde (115).

Eine thermische Zersetzung des Zinkperoxids ließ ein Zinkoxid entstehen, das überraschenderweise gelb gefärbt war. Diese Färbung wies eine bemerkenswerte Stabilität auf. Die Ursachen dafür müssen anderer Natur sein als diejenigen, die zu einer Gelbfärbung des H_2O_2 -behandelten Titandioxids führen, da von Zn^{2+} im Gegensatz zu Ti^{4+} keine gelb gefärbten, peroxidischen Komplexe bekannt sind.

Die Ursachen für die Gelbfärbung von ZnO wurden im folgenden Kapitel untersucht.

3.1. Bildung von Zinkperoxid

Eine feststellbare Reaktion zwischen Zinkoxid und Wasserstoffperoxid fand bei Raumtemperatur erst bei Konzentrationen oberhalb 0,1 mMol H_2O_2 /l statt. Es wurde auch keine katalytische Zersetzung des H_2O_2 beobachtet; bei Reaktionen, die in einem geschlossenen Gefäß mit aufgesetztem, wassergefüllten Manometer durchgeführt wurden, ließ sich keine Druckzunahme nachweisen. Die Bestimmung der Wasserstoffperoxidkonzentration in der Lösung mit Permanganat vor und nach dreistündiger H_2O_2 -

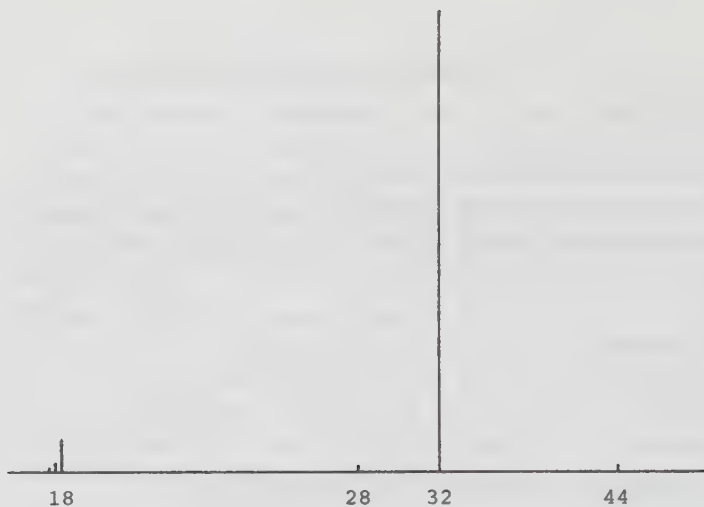
Behandlung ergab, daß bei oben angegebener Konzentration 4,5 mMol H_2O_2 /g ZnO verbraucht wurden. Wurde die Konzentration erhöht, so blieb die verbrauchte H_2O_2 -Menge ab 0,35 mMol H_2O_2 /l mit 12,3 mMol/g ZnO konstant, was genau der theoretisch erforderlichen Menge zur Bildung von ZnO_2 entspricht.

Die quantitative Umsetzung zu ZnO_2 konnte durch eine Debye-Scherrer-Aufnahme ($\text{Cu}_{K\alpha}$) bestätigt werden.

3.2. Thermische Zersetzung des Zinkperoxids

Das abzentrifugierte und über P_2O_5 vorgetrocknete ZnO wurde in der Hochvakuum-Apparatur bei Raumtemperatur entgast und langsam auf 350°C aufgeheizt. Dabei wurden ab ca. 150°C größere Gasmengen frei, die mit der TÖPLER-Pumpe angepumpt und massenspektrometrisch analysiert wurden. Bei 350°C war die Gasabgabe im wesentlichen beendet. Die Zersetzungsgase setzten sich hauptsächlich aus O_2 , CO_2 , etwas H_2O und CO (N_2) zusammen.

Um die Adsorption von CO_2 aus der Luft zu verhindern, wurde bei allen folgenden Versuchen das ZnO vor der Reaktion bei 250°C entgast. Dabei wird der größte Teil des gebundenen Kohlendioxids desorbiert (116). Die anschließende H_2O_2 -Behandlung wurde in CO_2 -freier, wäßriger Lösung unter Stickstoff ausgeführt. Nach dem Zentrifugieren und Trocknen ergab die massenspektrometrische Analyse der Zersetzungsgase bis 350°C folgendes Bild:



Der genaue Verlauf der Sauerstoffabgabe wurde deutlicher in der temperaturprogrammierten Zersetzung, deren Ergebnis in Abb. 40 wiedergegeben ist (Heizrate des linearen Temperaturprogramms $\beta = 1,8^{\circ}/\text{min}$).

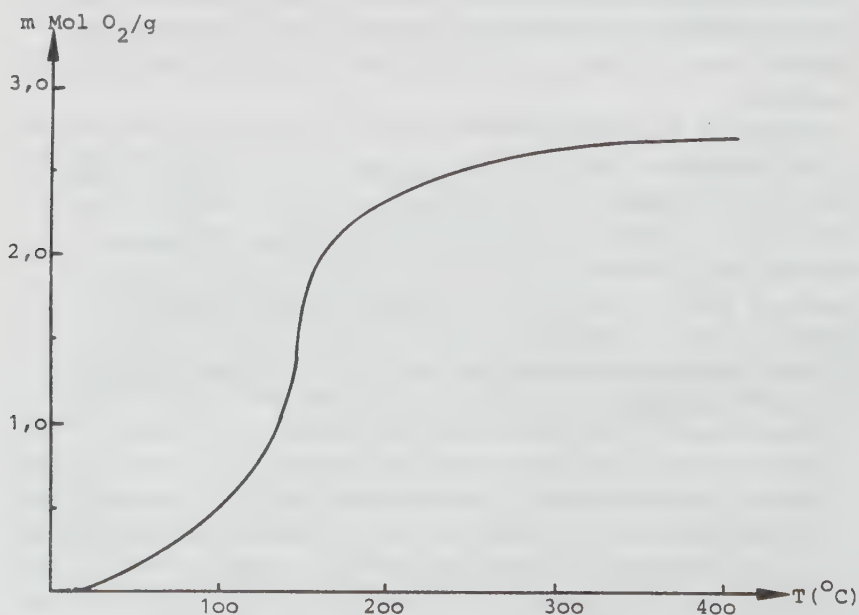


Abb. 40: Temperaturprogrammierte Zersetzung von ZnO_2

Der größte Teil des Sauerstoffs (insgesamt 2,7 mmol/g ZnO_2) wurde ab 140°C innerhalb eines engen Temperaturintervalls (bis 160°C) sehr rasch abgegeben. Diese Sauerstoffabgabe ist verbunden mit der Umwandlung zu Zinkoxid. Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten ausschließlich Reflexe, die mit denen des Zinkoxids identisch sind. Das Produkt hatte nach dem Erkalten eine kräftige zitronengelbe Farbe.

Eigene bereits durchgeführte Untersuchungen (97) deuteten daraufhin, daß die Gelbfärbung des Zinkoxids durch Defektstellen im Gitter verursacht wird. Deshalb wurde das Zinkperoxid in weiteren Versuchen innerhalb mehrerer Stunden im Sauerstoffstrom zersetzt. Dabei sollten Defektstellen im Gitter durch Sauerstoff beseitigt werden und das Präparat sollte, falls die Gelbfärbung durch diese Defektstellen verursacht wird, nach Abkühlen im O_2 -Strom weiß bleiben.

Zersetzungs- temperatur ($^\circ\text{C}$)	Farbe nach dem Abkühlen
350	gelb
500	hellgelb
700	weiß

Die tatsächlich auftretende Entfärbung unter Sauerstoff bestätigte die obige Hypothese.

3.3. Nichtstöchiometrie des gelben Zinkoxids

Nach dem im experimentellen Teil beschriebenen Verfahren wurde versucht, den aus dem vorhergegangenen Experiment vermuteten Zinküberschuß des gelben Zinkoxids quantitativ zu erfassen.

Vergleichsmessungen mit unbehandeltem ZnO(NJ) ergaben für dieses einen Wert von 3,8 ppm entsprechend 58 nMol $\text{Zn}_i/\text{g ZnO}$. Für das gelbe Zinkoxid wurde in vier Messungen ein Wert von 10,8 ppm = 165 nMol/g ($\pm 15 \%$) gefunden.

Der fast dreifache Zinküberschuß ist ein weiterer Hinweis, daß die Ursache für die gelbe Färbung in der Nichtstöchiometrie des Kristallgitters begründet ist.

3.4. ESR-Spektren des gelben Zinkoxids

Die im Rahmen der Diplomarbeit (97) aufgenommenen Spektren zeigten, daß unbehandeltes ZnO (NJ) bei 295 K und an Luft ein Signal bei $g_1 = 1,9561$ aufweist. Dieser Wert stimmt mit dem in vielen Literaturstellen angegebenen Signal $g = 1,96$ überein (117, u.v.a.) und wird zurückgeführt auf interstitielle Zn^{+} -Ionen und/oder Elektronen im Leitfähigkeitsband, die wegen der geringen Abweichungen des Zinkoxids von der stöchiometrischen Zusammensetzung vorhanden sind.

In Fortführung der Arbeiten wurden von gelbgefärbtem Zinkoxid Aufnahmen an Luft, im Vakuum und bei tiefen Temperaturen angefertigt.

Das gelbe Zinkoxid wurde dabei durch thermische Zersetzung im Hochvakuum direkt in einem ESR-Röhrchen, das mit Hahn und Schliff versehen war, dargestellt, ohne daß es mit Luft in Berührung kam.

Die Vakuum-Aufnahmen sollten auf der Oberfläche adsorbierte, paramagnetische Teilchen wie O^- oder O_2^- erkennen lassen. Bei den Tieftemperaturmessungen erreicht man bessere Absorption (Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus), es können deshalb neue Signale auftreten, die bei RT nicht vorhanden sind. Eine Auswahl verschiedener Spektren ist in den folgenden Abb. 41 und 42 wiedergegeben.



Abb. 41a: ZnO (NJ) 293 K,
an Luft

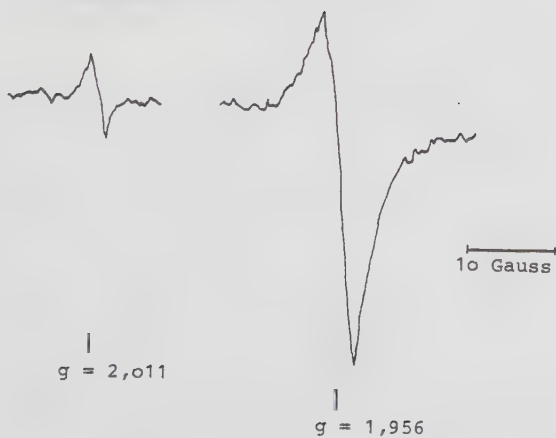


Abb. 41b: ZnO (NJ) 77 K, an Luft

Abb. 42a:

Gelbes ZnO 293 K,
Vakuum

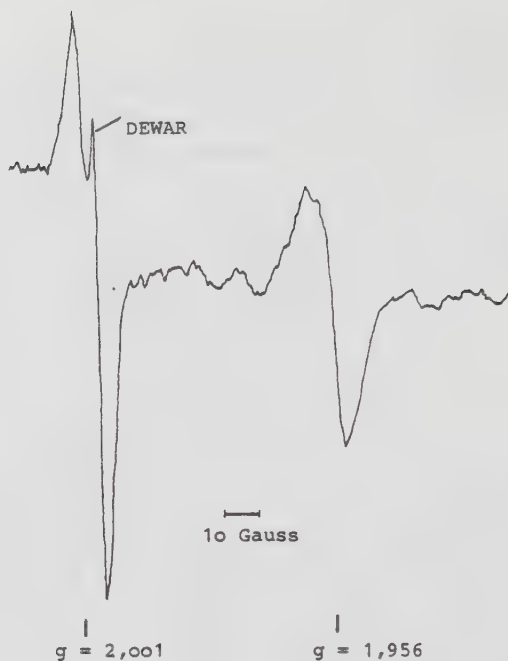
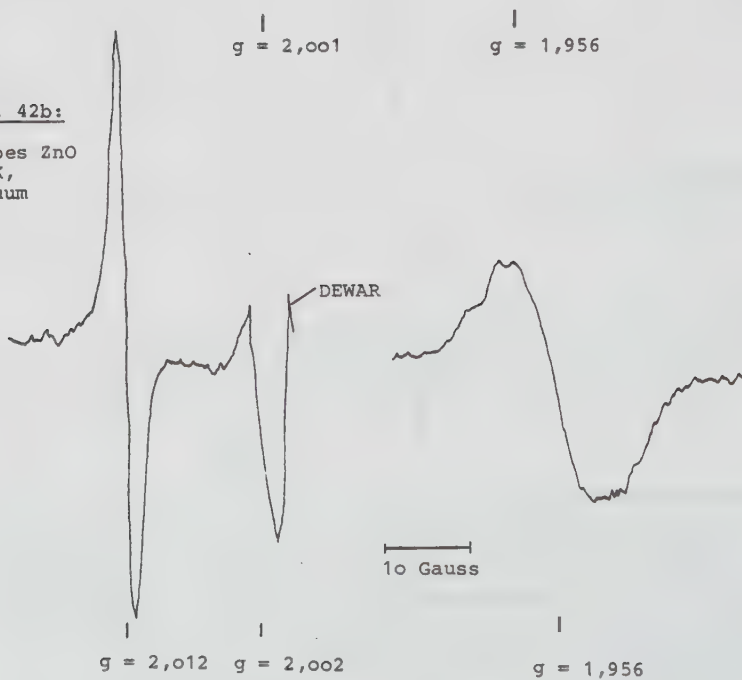


Abb. 42b:

Gelbes ZnO
77 K,
Vakuum



Zusätzlich zum Signal mit $g = 1,956$ zeigte das unbehandelte ZnO(NJ) bei 77 K ein Signal mit einem g -Wert von 2,011. Beide Signale traten entsprechend bei den im Vakuum aufgenommenen Spektren des gelben Zinkoxids wieder auf:

Bei 293 K $g = 1,956$

Bei 77 K $g = 1,958$ und $g = 2,012$.

Das gelbe Zinkoxid hatte in beiden Aufnahmen ein neues Signal mit $g = 2,002$.

Wurde das gelbe Zinkoxid belüftet und die Messungen wiederholt, so war für beide Temperaturen kein Unterschied zu den Aufnahmen im Vakuum festzustellen.

Demnach sind alle Elektronenspin-Resonanzen auf paramagnetische Zentren im Inneren des Kristallgitters und nicht auf adsorbierte Sauerstoff-Spezies (wie O_2^-) zurückzuführen.

Eine exakte Zuordnung der Peaks ist jedoch nicht möglich, da es für Signale, die auf Zn^{+} -Ionen bzw. Elektronen auf Anionenfehlstellen zurückzuführen sind, in der Literatur keine übereinstimmenden Daten gibt (vgl. dazu 97, 117).

4. UNTERSUCHUNG ZUR ROTFÄRBUNG DES ZINKOXIDS

Das rote Zinkoxid, das beim Erhitzen mit stickstoffhaltigen Salzen, wie Ammoniumcarbonat bzw. -carbaminat, Harnstoff oder Ammoniumchlorid entsteht, gab Anlaß zu einer Reihe von Arbeiten über die Ursache dieser Rotfärbung, deren Ergebnisse aber bis heute keine eindeutige Klärung brachten.

So soll das rote ZnO noch N-O-Verbindungen enthalten (118), andere Autoren finden überschüssiges Zn^{O} auf Zwischengitterplätzen (119), ESR-Untersuchungen deuten auf im Gitter gelöstes Nitrid hin (120). Anstelle von Zinkoxid wurde auch des öfteren Zinkcarbonat eingesetzt (118, 119, 121).

Beim Literaturstudium zur Nichtstöchiometrie von Zinkoxid und der damit verbundenen Färbung auf dieses Problem aufmerksam geworden, wurde versucht, im folgenden Abschnitt einen Beitrag zur Klärung dieses Phänomens zu leisten.

Für die Darstellung wurde eine Vorschrift von NORMAN (122) herangezogen, bei der das Zinkoxid mit Ammoniumcarbaminat im Verhältnis 1:2 innig vermischt und zwischen 6 und 16 h auf 200°C in übereinandergestellten Bechergläsern gehalten wurde, die die NH_3 - und CO_2 -Atmosphäre halten.

4.1. Variation der Darstellungsbedingungen

Wurden in obiger Vorschrift die Mengenverhältnisse der Ausgangsverbindungen geändert ($\text{ZnO} : (\text{NH}_4)\text{NH}_2\text{CO}_2$ wie 1:2, 1:1 und 2:1), so war eine deutliche Abnahme der Farbintensität in der angegebenen Reihenfolge zu beobachten. Gleiches gilt für Versuche, die mit Zinkhydroxid und Zinkcarbonat anstelle des Oxids durchgeführt wurden. Ohne Erfolg blieben Experimente, die Rotfärbung durch Behandlung mit gasförmigen NH_3 und CO_2 bei 200°C zu erzeugen.

Es stellte sich heraus, daß die Vorbehandlung des Zinkoxids von entscheidender Bedeutung ist:

1:2-Gemische von Zinkoxid und Carbaminat wurden vor der Temperaturbehandlung zum einen 15 h im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet und zum anderen einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre ausgesetzt. Beide Proben wurden 11 h auf $200^{\circ}C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigte das vorgetrocknete Zinkoxid eine wesentlich tiefere Rotfärbung als das hydratisierte, das nur ganz schwach gefärbt war.

Diese Abhängigkeit der "Reaktivität" des Zinkoxids von seinem Trocknungsgrad wurde auch bei der Sauerstoff-Adsorption des roten Zinkoxids beschrieben (123).

Die Rotfärbung ließ sich ebenso verhindern durch Belegen der Oberfläche mit Acetatgruppen. So war ein acetyliertes Zinkoxid ($420 \mu\text{Val OAc/g}$) nach der Carbaminat-Behandlung uneinheitlich weiß, grau und schwarz gefärbt, ein roter Farbton konnte nicht beobachtet werden.

4.2. Stabilität der Färbung

Durch thermische Behandlung ließ sich der Farbton deutlich aufhellen, und zwar sowohl an Luft als auch im Hochvakuum. So waren die roten, bei $500^{\circ}C$ behandelten Zinkoxide nach dem Abkühlen nur mehr schwach gefärbt, bei $800^{\circ}C$ blieb ein leicht gelbliches, fast weißes Produkt zurück.

Bei Abkühlen auf $-196^{\circ}C$ war keine Farbänderung zu beobachten.

Durch Auskochen mit Wasser ließ sich die Farbe kaum beeinflussen. In der wässrigen Lösung konnte mit Neßlers Reagenz Ammoniak nachgewiesen werden, es ging aber kein Zink in Lö-

sung. Sowohl der Nachweis als $\text{Zn}_3 (\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ als auch der sehr empfindliche Nachweis als $\text{K}_2\text{Zn}_3 (\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$ (Erfassungsgrenze $0,05 \mu\text{g}$) verliefen negativ. In Säuren löste sich das rote Zinkoxid zu einer farblosen Lösung auf.

Weiterhin wurde das Verhalten gegen Reduktions- und Oxidationsmittel untersucht.

Die Einwirkung von Ozon bei 100°C zeigte keine sichtbare Veränderung, im Chlorstrom bildete sich bereits bei 20°C nach einigen Stunden etwas hygroskopisches Zinkchlorid, die Farbe des nicht umgesetzten Zinkoxids blieb aber erhalten. Selbst nach 72 h, in denen ca. 10 % der Einwaage zu ZnCl_2 reagierten (Bestimmung durch potentiometrische Titration des Chlorids mit AgNO_3) lag das nicht umgesetzte Zinkoxid unverändert vor.

Ebenso wie eine Reduktion mit LiAlH_4 in Ether selbst nach Wochen ohne sichtbare Wirkung blieb, verliefen die Reduktionsversuche mit Wasserstoff bis 300°C . Wurde die Temperatur weiter erhöht, so trat ab 400°C langsame Entfärbung ein, die ab ca. 600°C vollständig war. Der gleiche Effekt wurde jedoch auch bei der thermischen Behandlung an Luft und im Vakuum beobachtet.

4.3. Stickstoff- und Kohlenstoffanalysen

Da dem Stickstoffgehalt anscheinend eine wesentliche Rolle bei der Rotfärbung zukommt, wurde er in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern bestimmt.

Zur Untersuchung, ob der Stickstoff in reduzierter (-3-wertig) oder in oxidiert (als N-O-Verbindung) Form vorliegt, wurden Analysen mit und ohne DEVARDA-Legierung durchgeführt. Im ersten Fall sollte die Gesamtmenge, im zweiten Fall nur der in reduzierten Zustand vorliegende Stickstoff erfaßt werden.

In vergleichenden Bestimmungen stellte sich heraus, daß sich die Ergebnisse zwischen beiden Methoden nur sehr geringfügig unterscheiden, der größte Teil des gebundenen Stickstoffs also -3-wertig vorliegt.

Parallel zur Intensität der Färbung bei Änderung der Mengenverhältnisse der Ausgangsverbindungen ändert sich auch der Stickstoffgehalt der roten Produkte:

ZnO : (NH ₄)NH ₂ CO ₂	% N	
1 : 2	1,20-0,50	
1 : 1	0,15	
2 : 1	0,15	
unbehandeltes ZnO(NJ)	0,00	



abnehmende
Färbung

Für die starken Schwankungen des Stickstoffgehaltes bei verschiedenen 1:2-Ansätzen wurden mehrere Ursachen gefunden:

Wie bereits erwähnt, ließ sich ein Teil des Stickstoffs durch Auswaschen mit Wasser entfernen, nicht aber durch Entgasen bei 200°C im Hochvakuum.

Der Stickstoffgehalt hing außerdem vom Trocknungsgrad der Probe vor der Carbaminatbehandlung und von der Dauer dieser Behandlung ab.

Reproduzierbare Werte von verschiedenen Ansätzen ergaben sich, wenn die folgenden Versuchsbedingungen genau eingehalten wurden: Trocknen einer Mischung ZnO : (NH₄)NH₂CO₂ = 1:2 über P₂O₅, elfständiges Erhitzen bei 200°C in beschriebener Anordnung, anschließendes Waschen und Trocknen des Produktes. Der Stickstoffgehalt dieser Proben lag bei 0,16 %, entsprechend einer Menge von 114 µMol N/g.

Gleichlaufend mit der Entfärbung verringerte sich der Stickstoffgehalt auch bei thermischer Behandlung des roten Zinkoxids (nach 800°C nur mehr 0,03 % N).

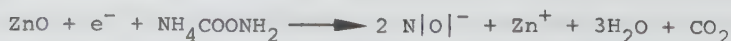
Der Kohlenstoffgehalt des roten Zinkoxids wurde ebenfalls bestimmt. Er unterlag ähnlichen Schwankungen wie der Stickstoffgehalt der Proben. Außerdem mußte der Carbonatgehalt berücksichtigt werden, der bei unbehandeltem ZnO nach Entgasen bei 200°C, Belüften mit Stickstoff und sofort anschließender Messung bei 0,17 % lag.

Der Kohlenstoffgehalt von rotem Zinkoxid (unter oben angegebenen Versuchsbedingungen dargestellt) ergab sich nach Entgasen zu 0,32 %, unter Berücksichtigung des adsorbierten CO₂ also zu 0,15 % (125 uMol/g).

4.4. Bestimmung der Nichtstöchiometrie

In keiner der untersuchten roten Zinkoxide konnte mit Hilfe der im experimentellen Teil beschriebenen Kaliumdichromat-Methode überschüssiges Zn⁰ oder Zn⁺ gefunden werden. Die Werte lagen bei 4 ppm Zn_i⁺ (61 nMol/g), die auch für unbehandeltes ZnO gemessen wurden.

Für den Fall, daß im Gitter gelöste Nitrid-Ionen, wie sie von TURKEVICH (120) vorgeschlagen wurden, die Ursache für die Rotfärbung sind, könnten gleichzeitig gebildete interstitielle Zn⁺-Ionen (s.u.) allerdings mit dieser Methode nicht erfaßt werden. Nach einem von HOEFFGEN und HAUFFE (124) vorgeschlagenen Mechanismus werden beim Lösen des Stickstoffs im Gitter sowohl Zn_i⁺-Ionen gebildet als auch freie Elektronen verbraucht:



|O| = Sauerstoffleerstelle

Folglich würde der Zinküberschuß von Kaliumdichromat nicht registriert werden:



Eine erhöhte Nichtstöchiometrie von 12 ppm entsprechend 184 nMol Zn_i^{+}/g hatten die Proben nach Erhitzen auf 800°C im Vakuum. Dieser Wert steht allerdings nicht im Zusammenhang mit der Rotfärbung, denn diese ging bei der Temperaturbehandlung verloren; außerdem wurde die gleiche Menge Zn_i^{+} auch für unbehandeltes ZnO nach dessen Erhitzen auf die gleiche Temperatur gefunden.

4.5. ESR-Spektren

Das rote Zinkoxid zeigt bei Raumtemperatur das auch beim unbehandelten ZnO auftretende Signal mit $g = 1,96$. Beide stimmen sowohl in ihrer Lage als auch in ihrer Intensität genau überein.

Bis zu g -Werten von 2,20 wurde kein weiteres Signal des roten ZnO beobachtet.

TURKEVICH (120) fand für rotes ZnO bei 77 K und bei Raumtemperatur ebenfalls nur dieses Signal mit $g = 1,96$; für unbehandeltes ZnO war es vergleichsweise schwächer. Die Intensität dieses Signals ließ sich aber nicht mit der Intensität der Rotfärbung (Aufhellung bei Temperaturbehandlung) korrelieren.

Die rote Farbe kann also nicht auf paramagnetische Zentren wie z.B. eine erhöhte Zahl von Zn_i^{+} -Ionen oder Elektronen zurückgeführt werden, wie sie als Ursache für eine Gelbfärbung diskutiert werden. So sollen Elektronen in Form von F-Zentren verantwortlich sein für die gelbe Farbe von Zinkoxid, das mit Lithiumoxid gedopt ist (125; vgl. dazu Kap. C. 3.4. dieser Arbeit).

4.6. Infrarotspektroskopische Untersuchungen

Sollten einfache stickstoffhaltige Verbindungen die Ursache für die Rotfärbung des Zinkoxids sein, so könnten sich diese infrarotspektroskopisch erfassen und charakterisieren lassen.

Bei den folgenden Aufnahmen sind die Substanzen in KBr eingebettet.

Reines Zinkoxid (NJ) (bei 200°C entgast) zeigt abgesehen von der Valenzschwingung des adsorbierten Wassers bei 3400 cm⁻¹ noch zwei Banden bei 1500 und 1390 cm⁻¹, die auf adsorbiertes CO₂ zurückgeführt werden (113; s. Abb. 43).

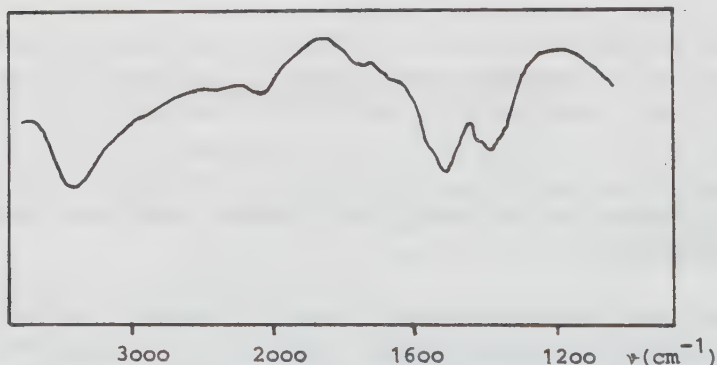


Abb. 43: Infrarotspektrum des ZnO(NJ)

Das rote, ebenfalls bei 200°C entgaste Zinkoxid hat zusätzlich mehrere Absorptionsbanden im Bereich 2200 - 1900 cm⁻¹ (siehe Abb. 44 a).

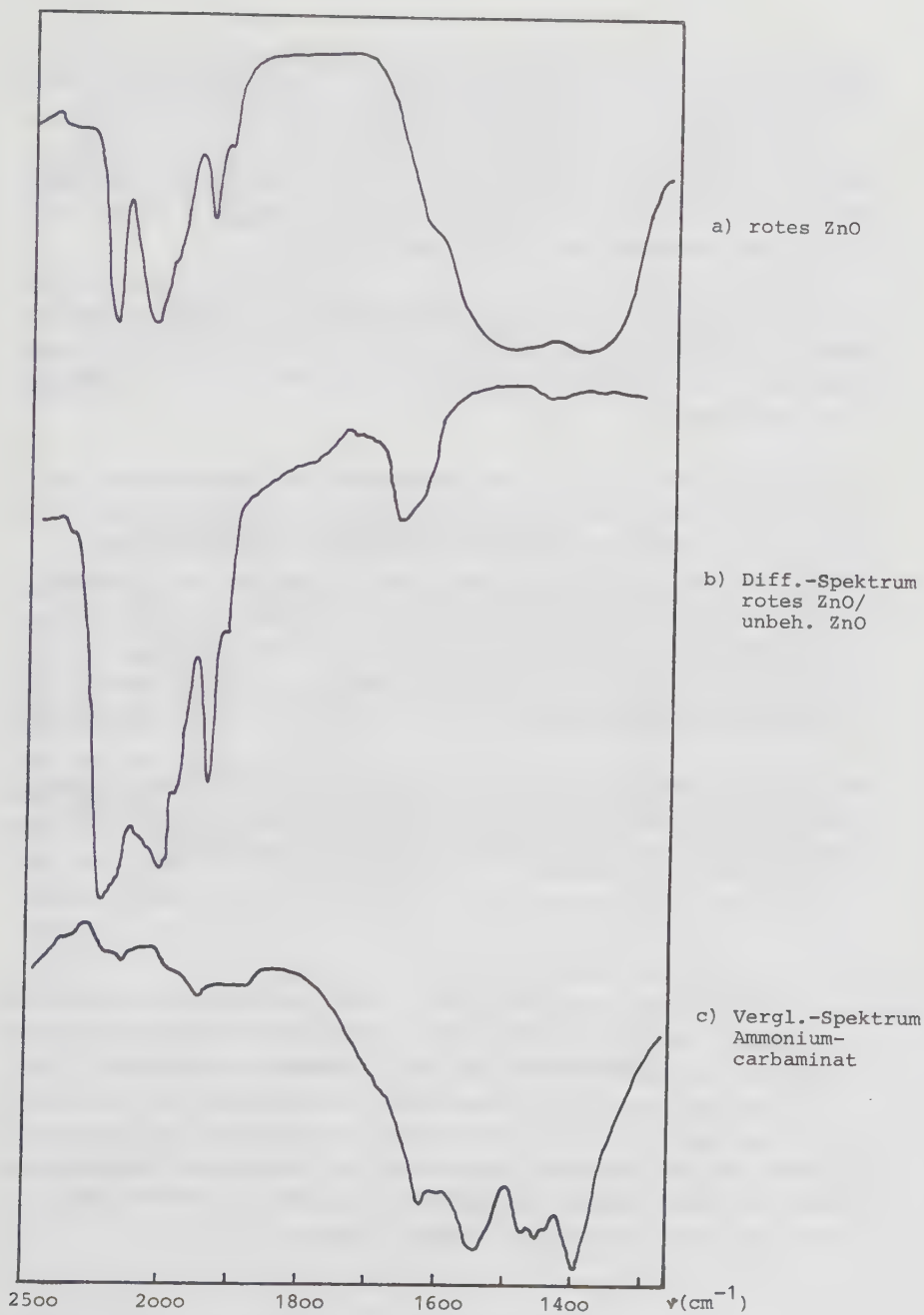


Abb. 44 Infrarotspektren von rotem Zinkoxid

Bei Abb. 44 b wurde die Aufnahmetechnik dahingehend verändert, daß sich im Meßstrahl rotes ZnO und im Vergleichsstrahl eine gleiche Menge unbehandeltes Zinkoxid befand. Auch hier sind wieder die für das rote Zinkoxid typischen Banden zu erkennen, weiterhin eine Bande bei 1650 cm^{-1} , die in der Abb. 44 a durch die starke Carbonat-Absorption überdeckt ist.

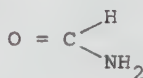
Ein Vergleichsspektrum mit Ammoniumcarbaminat zeigt ein vollkommen anderes Bild (vgl. Abb. 44 c), es hat im Bereich um 2200 cm^{-1} , der charakteristisch für $\text{-C}\equiv\text{N}$ und $\text{-C}\equiv\text{C-}$ ist, keine Absorptionsbanden.

Es hat also eine katalytische Umsetzung des Carbaminates stattgefunden. Leider sind nun die für ungesättigte Stickstoffverbindungen greifbaren Daten außerordentlich unterschiedlich (126), so daß hier keine exakte Deutung möglich ist. Trotzdem lassen sich im Spektrum Abb. 44 b in Übereinstimmung mit dem Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt des roten Zinkoxids (= 1:1) die Banden bei 2200 cm^{-1} eindeutig auf $\text{C}\equiv\text{N}$ zurückführen, die schwächere Absorption bei 1650 cm^{-1} auf die $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung.

Um weiteren Aufschluß über die Natur der Stickstoffverbindung zu erhalten, wurde Zinkoxid mit Formamid umgesetzt, das eine ganz ähnliche Molekülstruktur besitzt wie Carbaminat.



Carbaminat



Formamid

Es kann auf der Zinkoberfläche unter UV-Belichtung katalytisch zu Cyanat umgesetzt werden (127), das im Infrarotspektrum eine starke Bande bei 2240 cm^{-1} zeigte.

Die Infrarotspektren der über die Gasphase mit Formamid behandelten Proben lassen annehmen, daß auf der Oberfläche eine Verseifung zum Formiat stattgefunden hat, Absorptionsbanden um 2000 cm^{-1} traten nicht auf. Das adsorbierte Formiat wurde beim Erhitzen auf 200°C an Luft vollständig desorbiert (Nachweis durch IR-Spektren und C-Analyse).

Das Verhalten des bei diesen Reaktionen unverändert weiß gebliebenen Zinkoxids gegenüber Formamid erlaubte also keine Rückschlüsse auf die Spezies, welche die rote Farbe verursacht.

4.7. Massenspektrometrische Analysen

Rotes Zinkoxid, das sich bei der thermischen Behandlung entfärbt, wurde einer temperaturprogrammierten Zersetzung unterworfen (Heizrate $\beta = 2,5^{\circ}/\text{min}$). Nach Entgasen bei Raumtemperatur gab die Probe bis 700°C die gleiche Gasmenge ab wie entgastes ZnO (NJ) (s. Kap. C. 1.4.3.). Auch die Gaszusammensetzung war im wesentlichen die gleiche wie dort. Wurde die Gasanalyse jedoch bei größerer Verstärkung des Massenspektrometers vorgenommen, so konnte man Unterschiede feststellen: Das rote Zinkoxid ließ kleine, aber eindeutig reproduzierbare Peaks bei den Massen 26 und 27 im Größenverhältnis 1:5 erkennen.

Um auszuschließen, daß diese Peaks von Kontaminierungen durch Kohlenwasserstoffe herrühren, wurde das rote Zinkoxid bei 100°C im Ozonstrom gereinigt. Es war danach immer noch rot gefärbt. Bei der anschließend durchgeführten Zersetzung wurde das Gerät auf die Masse 27 eingestellt und diese laufend registriert.

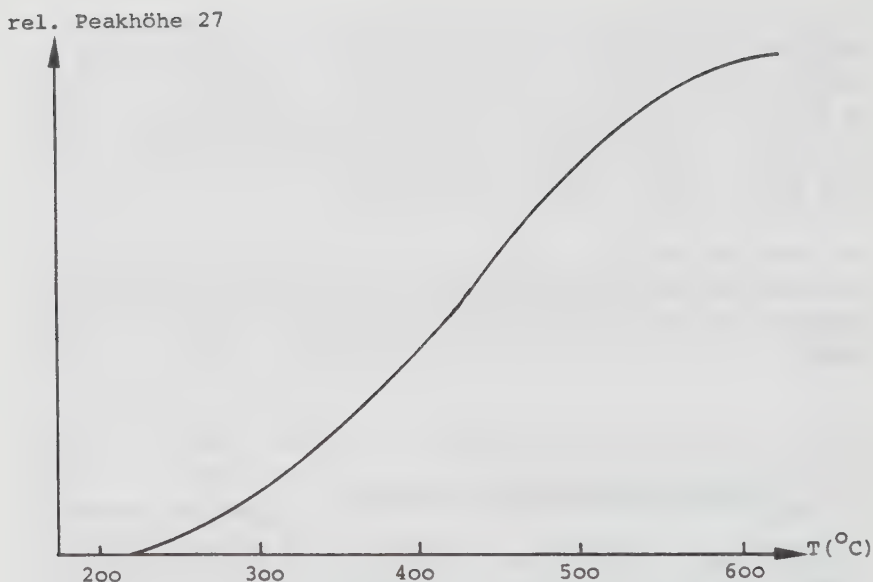


Abb. 45: Thermische Zersetzung des roten ZnO, Masse 27

Die Zunahme des Massenpeaks 27 (erstes Auftreten bei ca. 250°C, keine weitere Zunahme ab 600°C) verläuft parallel zur Entfärbung des Zinkoxids. Das Infrarotspektrum des entfärbten Produktes gegen unbehandeltes Zinkoxid im Vergleichsstrahl zeigte keine Absorptionsbanden.

Die am Schluß durchgeführte Gesamt-Analyse der Gase ließ die Massenpeaks 26 und 27 wiederum im Verhältnis 1 : 5 auftreten.

Zum Vergleich wurde ozongereinigtes weißes ZnO (NJ) einer temperaturprogrammierten Zersetzung unterworfen. Auch bei maximaler Massenspektrometer-Empfindlichkeit konnten keine Peaks bei Masse 26 und 27 registriert werden.

Die Ergebnisse lassen also die Desorption von HCN von rotem Zinkoxid als sehr wahrscheinlich erscheinen. In der Literatur (101) wird das Massenverhältnis 26 : 27 für HCN mit 1 : 5,88 angegeben, alle anderen Massenpeaks des HCN sind nachlässigbar klein.

5. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Ein hervorstechendes Merkmal der Oberfläche des ZnO (NJ) ist die große Zahl der Hydroxylgruppen. Mit verschiedenen Methoden konnte gezeigt werden, daß die Oberfläche mit ca. 13 OH-Gruppen/nm² vollständig hydroxyliert ist. Diese Hydroxylgruppen haben schwach basischen Charakter (Isoelektrischer Punkt des ZnO (NJ) bei pH = 9,8).

Zinkoxid zeigte in einigen untersuchten Punkten ein vom Titan-dioxid deutlich verschiedenes Verhalten. So ließ sich bei Raumtemperatur und ohne UV-Bestrahlung weder eine Chemisorption von Ozon noch von Wasserstoffperoxid nachweisen. Dies wurde übereinstimmend für zwei Zinkoxide ((NJ) und aus ZnCO₃) festgestellt.

Aus dem bei größeren Wasserstoffperoxid - Konzentrationen entstandenen Zinkperoxid wurde durch thermische Zersetzung ein bei Raumtemperatur gelb gefärbtes Zinkoxid gebildet. Die Stabilität der Färbung schließt eine Erklärung, wie sie für die Thermochromie des Zinkoxids diskutiert wird, aus (Verkleinerung des Abstandes zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband nur bei höheren Temperaturen, reversibler Vorgang). Mit Hilfe chemischer (Bestimmung der Nichtstöchiometrie) und physikalischer (ESR-Spektroskopie) Methoden konnte gezeigt werden, daß die Färbung durch überschüssige Zn⁺-Ionen und/oder Elektronen verursacht wird. Experimente, dieses nichtstöchiometrische Zinkoxid auf andere Weise, nämlich durch Behandlung von Zinkoxid mit Zinkdampf bei Temperaturen über 800°C darzustellen, führten ebenso wie bei EHRET und GREENSTONE (119) nicht zu einem gefärbten Produkt.

Besondere Merkmale zeigte ein rot gefärbtes Zinkoxid, das durch Erhitzen mit Ammoniumcarbaminat dargestellt wurde. Im Gegensatz zu den anderen Präparaten war es in der Lage, geringe Mengen Ozon zu adsorbieren. Die rote Farbe weist gegen-

über Oxidationsmitteln (Ozon, Chlor) und Reduktionsmitteln (Wasserstoff, Lithiumaluminiumhydrid) eine hohe Stabilität auf, was dahingehend interpretiert werden kann, daß die Ursache für die Rotfärbung im Inneren des Kristalls liegt. Für Gittereffekte spricht auch die Tatsache, daß die spezifische Oberfläche des Zinkoxids nach der Carbaminat-Behandlung grösser geworden ist. Das kann dadurch erklärt werden, daß sich Zinkoxid im teilweise geschmolzenen Ammoniumcarbaminat löst, um dann in kleineren Partikeln wieder auszukristallisieren. Debye-Scherrer-Diagramme des roten Zinkoxids zeigen, daß dabei kein Zinkcarbonat gebildet wird.

Mittels der Kaliumdichromat-Methode konnte keine erhöhte Nichtstöchiometrie gegenüber unbehandeltem Zinkoxid festgestellt werden, ebenso zeigen ESR-Spektren keine neuen oder eine größere Konzentration paramagnetischer Zentren.

Rotes Zinkoxid besitzt einen erhöhten Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt, im Verhältnis 1 : 1, entsprechend einer Menge von je ca. 100 $\mu\text{Mol/g}$ ZnO. Die Stickstoffanalysen mit und ohne Verwendung eines Reduktionsmittels (DEVARDA-Legierung) zeigten, daß der Stickstoff in reduzierter Form vorliegt (Oxidationsstufe - 3).

Durch Infrarotspektren konnte die Natur dieser Verbindung charakterisiert werden. Die Lage der Absorptionsbanden im Bereich der $\text{C} \equiv \text{N}$ -Dreifachbindung sowie der $\text{C} = \text{N}$ -Doppelbindung lassen den Schluß auf CN^- - und OCN^- -Ionen zu. Gestützt wird die Argumentation durch das Ergebnis der thermischen Zersetzung des roten Zinkoxids, bei der die Desorption von geringen Mengen HCN nachgewiesen wurde. Nach der thermischen Zersetzung enthält das nunmehr entfärbte Zinkoxid keinen Stickstoff mehr, das Infrarotspektrum zeigt nicht mehr die für das rote Zinkoxid typischen Banden.

Als gesichert kann also gelten, daß das Auftreten der roten Farbe an die Anwesenheit von Stickstoff in nicht-paramagne-

tischer Form (Ox.stufe - 3) gebunden ist und weder von einem Gehalt an N_2O_5 (118) noch durch überschüssiges Zink oder F-Zentren (119) verursacht wird. Möglicherweise handelt es sich um eine Lösung von Zinkcyanid und/oder -cyanat im Zinkoxid-Gitter. Es wird berichtet, daß Zinkcyanat aus Harnstoff und Zinkoxid im Luft-, Stickstoff- oder Ammoniakstrom bei $130^{\circ}C$ - $400^{\circ}C$ dargestellt werden kann (112). Da dieses aber ungefärbt ist, muß die rote Farbe entweder auf Wechselwirkungen des Cyanates mit dem Zinkoxid-Gitter beruhen, oder es liegt ein gelöster C- und N-haltiger organischer Farbstoff mit einem mesomeren System vor.

D. EXPERIMENTELLER TEIL

1. ZERSETZUNGSAPPARATUREN

Im Rahmen dieser Arbeit wurden thermische Zersetzungen von Proben durchgeführt, auf deren Oberfläche Teilchen adsorbiert waren, von denen erwartet wurde, daß sie bei höherer Temperatur wieder abgespalten werden konnten.

Weiterhin wurde der Verlauf einiger Adsorptionsreaktionen näher untersucht, indem die dabei auftretenden Druckveränderungen verfolgt wurden.

Die dazu verwendeten Apparaturen seien im Folgenden beschrieben.

1.1. Apparatur mit TÖPLER-Pumpe

Die wichtigste experimentelle Frage bei der Durchführung thermischer Zersetzungen stellt sich in Bezug auf die Dichtigkeit der Apparatur. Diese ist für den ganzen Zeitraum des Versuchs (bis zu 10 h) unbedingte Voraussetzung, um quantitativ einwandfreie Aussagen zu erhalten.

Zunächst wurde für die automatisch arbeitende TÖPLER-Pumpe (Fa. STRÖHLEIN, Düsseldorf) eine Anordnung aufgebaut, wie sie bereits KALUZA (29) verwendete.

Sie erwies sich jedoch aufgrund der Vielzahl der enthaltenen Hähne und Schliff-Verbindungen als ziemlich störanfällig, was sich beim Auftreten von Lecks in einem ständigen Ansteigen der Gasmenge für ein und dieselbe Temperatur bemerkbar machte.

Deshalb wurde versucht, die Apparatur durch Verminderung der Zahl der Schliffe und Hähne möglichst zu vereinfachen. Die endgültige benutzte Zersetzungsanlage ist in Abb. 46 skizziert.

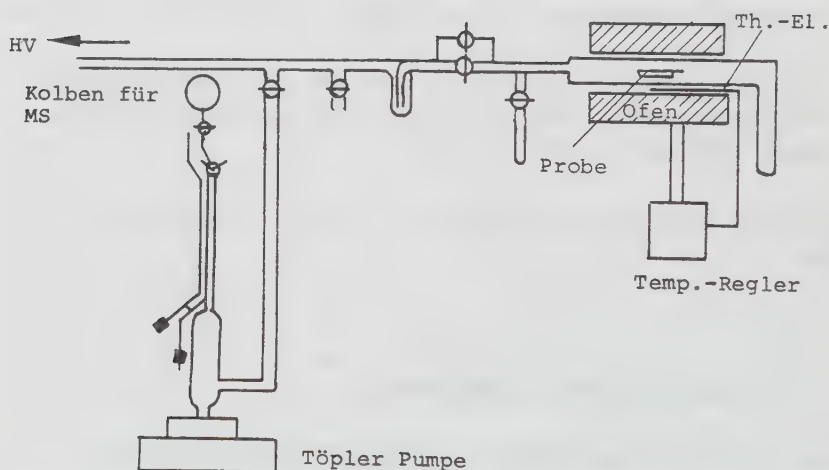


Abb. 46: Zersetzungsanlage mit TÖPLER-Pumpe

Um Reduktion des TiO_2 durch Schliff fett bei höheren Temperaturen (ab ca. 300°C) zu vermeiden, wurden ausschließlich mit Teflon und Viton gedichtete O-Ring-Verbindungen und Hähne der Fa. YOUNG, Acton (England) verwendet. Die Schliffe der Pumpe wurden mit Schmelzkitt abgedichtet.

Durchführung der Messungen:

Nach dem Entgasen der Probe wurde der Hahn zur Hochvakuum-pumpe geschlossen und auf die angegebene Temperatur erhitzt. Die Probe wurde einige Zeit (ca. 30 min) auf der Temperatur gehalten, anschließend wurde 15 min mit der TÖPLER-Pumpe abgepumpt.

In Vorversuchen wurde sichergestellt, daß diese Zeit zum Erfassen der gesamten, in den Probenraum desorbierten Gasmenge durch die TÖPLER-Pumpe ausreichend ist.

Vor jeder Zersetzung wurde ein Blindversuch durchgeführt, um die Dichtigkeit der Apparatur zu prüfen. Die dabei erhaltenen Gasmengen waren im allgemeinen vernachlässigbar klein.

1.2. Apparatur mit Massenspektrometer und Kapazitätsmanometer

1.2.1. Aufbau und Prinzip

Zur kontinuierlichen qualitativen und quantitativen Analyse der Zersetzungsprodukte von vorbehandelten Titandioxid- und Zinkoxid-Proben eignet sich insbesondere ein Massenspektrometer.

Der Aufbau der in Abb. 47 skizzierten Apparatur stellt eine Modifizierung einer Anordnung dar, wie sie von BEWER (128) für Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Oberflächen-oxiden an Kohlenstoffen benutzt wurde.

Aus Gründen der besseren Dichtigkeit war die Vakuumapparatur mit nur einer einzigen (fettfreien) Schliff-Verbindung ausgerüstet, die zum Probenwechsel benötigt wurde (verwendete Vakuum-Hähne siehe Kap. D. 1.1.).

Je nach Problemstellung wurde die zu untersuchende Probe in umseitig skizzierten Proberöhrchen oder in anderen Kölbchen eingewogen und entgast.

Das Vakuum wurde mit einer PENNING-Meßröhre (Fa. EDWARDS) kontrolliert und erreichte 10^{-5} Torr (10^{-3} N/m²).

Zum Aufheizen der Probe diente ein elektrischer Rohrofen, dessen Temperatur mittels eines Ni/CrNi-Thermoelementes über einen Panthatherm-Regler der Fa. GOSSEN eingestellt wurde. Verschiedene lineare Aufheizungsprogramme konnten über einen Regler der Fa. WITHOF gesteuert werden. Die Temperatur des Ofens wurde dabei laufend durch Messung der Thermospannung eines Fe-Konstantan- (bis 500°C) oder Ni/CrNi-Thermoelementes auf einem Mehrkanal-Punktschreiber der Fa. JOENS registriert.

Der genaue Druck im System wurde durch ein Kapazitätsmanometer (BARATRON, Fa. MKS Instruments, Type 144 H-100) mit umschaltbaren Meßbereichen von 10^{-4} - 300 Torr gemessen und ebenfalls laufend registriert.

Auf der anderen Seite der zur Druckreduzierung verwendeten Glassinterfritte war ein Quadrupol-Massenspektrometer der Fa. VACUUM GENERATORS, Typ Q7B direkt angeschlossen. Dieser Teil der Apparatur war aus Metall-UHV-Bauteilen aufgebaut, die mit kupfergedichteten Flanschen miteinander verbunden waren. Zur Druckkontrolle diente eine Ionisations-Meßröhre vom BAYARD-ALPERT-Typ, ebenfalls von der Fa. VACUUM GENERATORS. Das erreichbare Vakuum war nach Ausheizen besser als 10^{-7} Torr ($= 10^{-5}$ N/m²). Die Registrierung der Massenspektren erfolgte mit einem Kompensationsschreiber Servogor S (Typ RE 541). In der vorliegenden Form gestattet die Apparatur sowohl Adsorptions- als auch Desorptionsmessungen.

Bei ersteren wurde der Druck mittels des BARATRON-Manometers und des angeschlossenen Schreibers verfolgt, wobei die Raumtemperatur möglichst konstant sein sollte. Die Abweichung be-

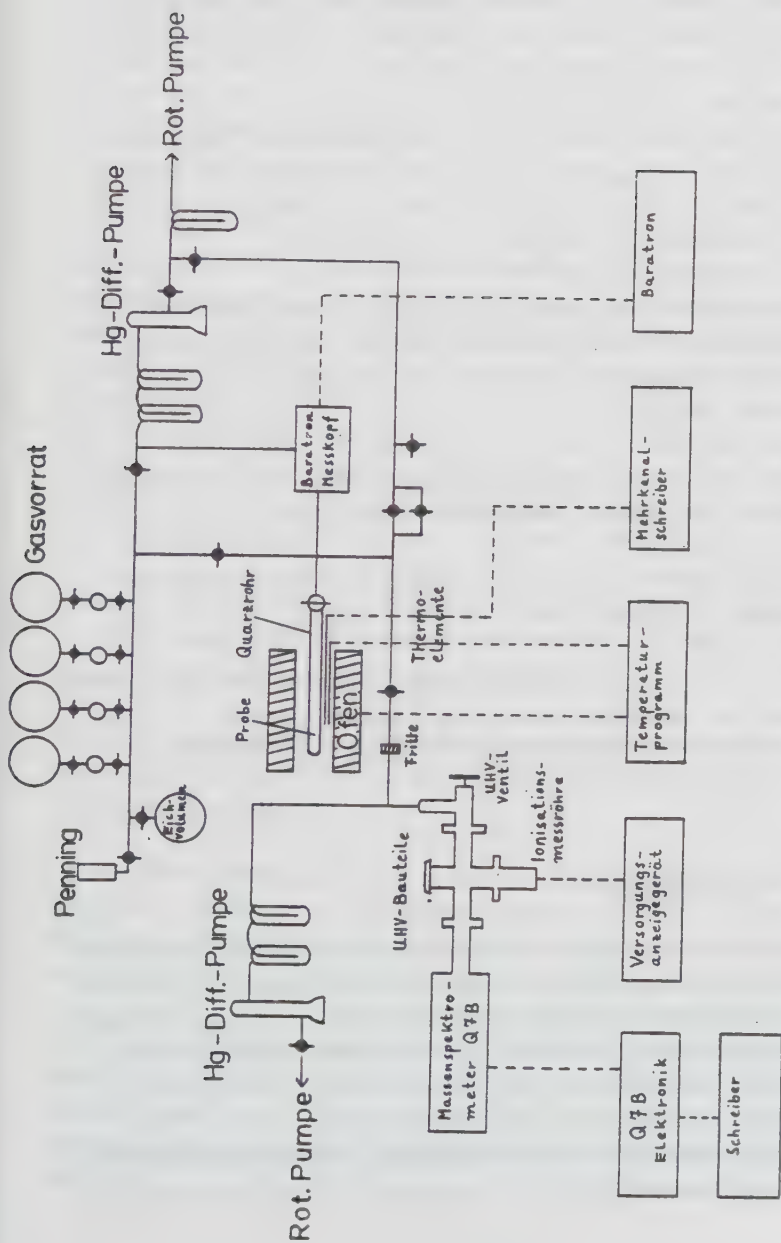


Abb. 47 Massenspektrometer-Apparatur

— Vacuum - Leitungen (Duran)

- - - Elektr. Leitungen

♦ Fettfreie Vacuumhähne (Fa. Young)

trägt bei einer Temperaturänderung von 1°C allerdings nur ca. 0,34 %. Um bei den photochemischen Versuchen eine Erwärmung des Probenkölbchens durch die UV-Lampen zu verhindern, wurde zur Kühlung ein Ventilator verwendet.

Die Methode der Desorption bei Temperaturerhöhung nach der Adsorption (TPD = temperature programmed desorption) erlaubt, Art und Ausmaß der Adsorption aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Desorption abzuschätzen (129).

Bei den thermischen Desorptionsmessungen wurden zwei verschiedene experimentelle Techniken angewendet, wie sie ähnlich mehrfach in der Literatur beschrieben sind (130, 131, 132 und viele andere).

- a) Beobachten der Desorption über eine Serie von isothermen Schritten steigender Temperatur ("step-TPD")
- b) Lineares Aufheizen mit kontinuierlicher Verfolgung der Desorption ("linear TPD")

Wie WALKER (132) et al. erwähnen, können die unterschiedlichen experimentellen Verfahren bei verschiedenen Autoren u.U. zu unterschiedlicher Interpretation der Meßergebnisse führen.

1.2.2. Eichmessungen

Für quantitative Messungen ist der Partialdruck an der Ionenquelle von entscheidender Bedeutung. Dieser bestimmt die Höhe der Massenpeaks und hängt ab einerseits von der Pumpleistung und andererseits von der Menge der zugeführten Gase. Diese wiederum wird bestimmt von der Durchlässigkeit des Lecks.

Es wurde eine Gassinterfritte eingesetzt, deren Gasdurchlässigkeit durch Tempern auf eine geeignete Größe reduziert wur-

de. Da der Gasdurchsatz durch die Fritte nur sehr gering ist, trat keine Fraktionierung der Gase ein, die Zusammensetzung blieb im Probenraum und an der Ionenquelle immer gleich. Die Kapillardiffusion, bei der die leichteren Molekülsorten bevorzugt würden und somit im Massenspektrometer ein anderes Partialdruckverhältnis vortäuschen würde, mußte also nicht berücksichtigt werden.

Die geringe Durchlässigkeit hatte allerdings den Nachteil, daß sehr kleine von der Probe angegebene Gasmengen mit dem Massenspektrometer nur schwierig erkannt werden konnten, da sie an der Ionenquelle keine signifikante Änderung der Gaszusammensetzung hervorriefen. Eine zu Anfang bei einem Druck am Massenspektrometer von ca. 10^{-6} Torr (10^{-4} N/m²) durchgeführte Eichmessung zeigt, daß erst bei einem Druck von ca. 0,1 Torr entsprechend ca. 3 μ Mol Gas im Probenraum der Druck an der Ionenquelle merklich ansteigt. Dieser Wert ist natürlich abhängig vom erreichbaren Vakuum an der Ionenquelle.

Die Empfindlichkeit der Anordnung konnte nach der Umrüstung mit UHV-Bauteilen etwas verbessert werden, da das Vakuum um ca. eine Zehnerpotenz verbessert wurde.

Für die Messungen konnte dann davon ausgegangen werden, daß die Peakhöhe proportional dem im Probenraum herrschenden Partialdruck ist.

Das BARATRON-Manometer wurde von Zeit zu Zeit laut Vorschrift justiert, um die richtige Druckanzeige zu gewährleisten. Mit diesem wurde das Volumen der Apparatur bestimmt, indem ein mit Wasser ausgeliterter Kolben (Eichvolumen: 295 ml) mit Luft gefüllt und in die Apparatur expandiert wurde. Es zeigte sich, daß die Genauigkeit durch die Anzeige des BARATRON-Meßgerätes begrenzt wird, da die Fehler zwischen den einzelnen Meßbereichen bei ca. 2 % lagen. Als Mittel ergaben sich aus mehreren Meßserien für die Volumina der Apparatur (ohne Eichkolben):

1. $V_1 = 486 \text{ ml}$
2. Nach Umbau (Ausrüstung mit UHV-Bauteilen)
 $V_2 = 523 \text{ ml}$
3. Nach Einbau eines zusätzlichen Hahnes vor der Fritte,
zur Verbesserung der Druckkonstanz bei den Adsorptions-
Messungen
 $V_3 = 462 \text{ ml}$
4. Für zu erwartende kleine Gasmengen wurde ein Teil der
Apparatur abgesperrt, dessen Volumen 113 ml betrug;
dieser Betrag mußte bei der Auswertung subtrahiert wer-
den.

1.2.3. Auswertung und Kritik

Die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen wurden in graphischer Form angegeben, indem die direkt in $\mu\text{Mol/g}$ angegebene Menge gegen die Adsorptionszeit aufgetragen wurde.

Für die thermischen Zersetzungen wurden verschiedene Darstellungen gewählt:

Einmal wurde die desorbierte Gasmenge (in $\mu\text{Mol/g}$), zum anderen die Gaszusammensetzung (als "relative Peakhöhe") gegen die Temperatur aufgetragen. Bei den in isothermen Schritten durchgeführten Zersetzungen wurde dabei ein anschaulicheres differentielltes Diagramm vorgezogen. Ebenso anschaulich für die Darstellung der Gaszusammensetzung ist ein Balkendiagramm der Peakhöhen für jede Temperatur.

Als problematisch erweisen sich weitergehende Interpretationen der Ergebnisse, für die mehrere Möglichkeiten kurz angedeutet seien:

Auf die Anwendung der Kinetik nach ELOVICH (133) wurde verzichtet, da sich aus dem von ihm angegebenen logarithmischen Zeitgesetz

$$\frac{dq}{dt} = a \cdot e^{-\alpha q}$$

q = ads. Menge zur Zeit t
a = Anfangsgeschwindigkeit
α = Konstante
t₀ muß durch Probieren ermittelt werden

weder Aussagen über Reaktionsordnung und -enthalpie machen lassen, noch ihr irgendwelche konkreten Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus zugrunde liegen.

ARRHENIUS-Diagramme (log Peakhöhe gegen $\frac{1}{T}$) zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Desorption lassen sich selbstverständlich nur dann anwenden, wenn die Massenpeaks der desorbierten Spezies hinsichtlich ihrer Höhe bzw. der Veränderung ihrer Höhe eindeutige Aussagen zulassen. Bei geringen desorbierten Gasmengen sind diese sicherlich mit großen Fehlern behaftet.

Gleiches gilt auch für die Anwendung der als POLANYI-WIGNER-Gleichung bezeichneten Funktion (134):

$$\frac{E_D}{RT_m^2} = \frac{V_1}{\beta} \exp \left(- \frac{E_D}{RT_m} \right)$$

Dabei ist E_D = Aktivierungsenergie der Desorption
β = Heizrate eines linearen Temperaturprogramms
T_m = Maximum der Desorptionsgeschwindigkeit
V₁ = Frequenzfaktor (10¹³sec⁻¹)

Neben Problemen prinzipieller Art bei der Anwendung auf pulverförmige Adsorbentien setzt diese Gleichung einige experimentelle Bedingungen voraus, die bei der verwendeten Anordnung nicht eindeutig erfüllt sind: Ein streng lineares Temperaturprogramm, das eindeutige Erkennen eines Desorptionsmaximums bei kleinen Gasmengen und die Vernachlässigung von Readorption. Diese spielt vor allem bei langsameren Aufheizprogrammen eine vermutlich nicht unbedeutende Rolle.

Eine für die spezielle Problematik pulverförmiger Adsorbentien günstigere Anordnung wird von CVETANOVIC und AMENOMIYA (135) angegeben. Die desorbierten Gase werden in einem Inertgasstrom (Helium) fortgeleitet und sowohl gaschromatographisch als auch massenspektrometrisch untersucht.

2. BESTIMMUNG SPEZIFISCHER OBERFLÄCHEN

Die spezifischen Oberflächen der Zinkoxid-Präparate wurden mit dem Areameter (136) bestimmt (Fa. STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf).

Grundlage des Verfahrens ist die Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET-Methode), es wird hier nur ein Punkt der Adsorptionsisothermen bestimmt. Der Platzbedarf der N_2 -Molekel wurde zu $16,2 \text{ \AA}^2$ angenommen.

3. ELEKTRONENMIKROSKOPIE

Zur besseren Charakterisierung der Zinkoxid-Präparate, v.a. zur Bestimmung der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und ihrer Gestalt wurden Elektronenmikroskop-Aufnahmen

angefertigt (SIEMENS Elmiskop 1A). Die Vergrößerung betrug dabei 1 : 10.000, die Strahlspannung 80 kV. Die Proben wurden in destilliertem Wasser mit Ultraschall suspendiert, mit Hilfe einer Platinschlinge auf den kohlenstoff-befilmten Objektträger gebracht und an Luft getrocknet.

Mehr Informationen erhält man aus den Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop¹⁾, vor allem wegen der wesentlich größeren Schärfentiefe, die fast 1000 mal größer ist als beim Lichtmikroskop. Allerdings erwies sich der Aufwand bei der Probenpräparation als recht groß, da Isolatoren zur Vermeidung störender Aufladungen mit leitfähigen Stoffen bedampft werden müssen.

Die für Zinkoxid günstigste Präparation war eine Ultraschallbehandlung einer Suspension von ZnO und Ruß (CK3 roh) und Spuren ätherischer Öle (Kiefernnaadelextrakt) in Petroläther, wodurch auch die hohe elektrostatische Aufladung beseitigt werden konnte. Anschließend wurden die Proben mit Gold bedampft.

Als weitere Schwierigkeit traten bei Zinkoxid Lumineszenz-Erscheinungen auf, die zur Emission zusätzlicher Elektronen führten. Um brauchbare Bilder zu erhalten, mußten ca. 80 Aufnahmen angefertigt werden. Die hier wiedergegebenen zeigen typische Teilchen.

Da das Gerät mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer ausgestattet war, wurden die Proben zusätzlich auf Verunreinigungen untersucht. Die Nachweisgrenze für ein homogen verteiltes Element liegt bei diesem Verfahren etwa bei 0,1 %, die Information stammt je nach Eindringtiefe der Elektronen aus einer Schicht von bis zu 2 μm Dicke (137).

¹⁾ Die Bilder wurden von Herrn R. Schlögl bei Herrn Prof. Dr. J. Nickl aufgenommen. Ihnen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank sagen.

4. BESTIMMUNG DER HYDROXYLGRUPPEN

Von der Vielzahl der Methoden, Hydroxylgruppen auf Festkörperoberflächen quantitativ zu erfassen, wie z.B.:

- Bestimmung des Glühverlustes
- Quantitative IR-Spektroskopie
- Umsetzen von Thionylchlorid und Bestimmung des gebundenen Chlors
- Acetylierung mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid und Titration der Essigsäure nach Desorption
- Umsetzen von Diboran, volumetrische Bestimmung des entstandenen Wasserstoffs
- Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid nach ZEREWITINOW (auch mit Dimethylzink oder Methylolithium), volumetrische Bestimmung des gebildeten Methans

wurden einige geeignete Verfahren ausgewählt, die im Folgenden erläutert werden.

4.1. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOW

Analog zur quantitativen Hydroxylgruppenbestimmung organischer Verbindungen werden Hydroxylgruppen auf Festkörperoberflächen nach der Reaktion



mit Methylmagnesiumjodid umgesetzt. Dabei wird für jedes bewegliche H-Atom ein Molekül Methan frei, das in nachstehender Apparatur gasvolumetrisch bestimmt werden kann.

Da Grignard-Verbindungen mit Wasser unter Methanentwicklung zu $\text{MgJ}(\text{OH})$ reagieren, erlaubt diese Methode nicht die Unterscheidung zwischen physisorbiertem und chemisorbiertem Wasser.

Durchführung:

Als Reaktionsgefäß wurde ein Zweischenkelkölbchen verwendet, in dessen einem Schenkel die zu untersuchende Substanzprobe eingewogen wurde. In dem anderen wurde nach dem Entgasen der Probe das Reagenz, eine 0,1 n Lösung von Methylmagnesiumjodid in iso-Amylether gegeben.

Nach Anschließen des Kölbchens an die bei SAPPÖK (138) detailliert beschriebene Gasbürette wurden Probensubstanz und Grignard-Lösung miteinander zur Reaktion gebracht und die Höhendifferenz der Quecksilbermenisken bestimmt.

Das Entgasen der Proben wurde im Ausheizthermostaten des AREAmeters unter Stickstoffspülung bei der jeweils angegebenen Temperatur vorgenommen.

Auswertung:

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs erfolgt durch die Gleichung:

$$\text{akt. H } (\mu\text{Val/g}) = \frac{7,07 \cdot h \cdot p_1 \cdot T_0}{p_0 \cdot T_1 \cdot 22,4 \cdot E}$$

Dabei ist

7,07	=	Querschnitt der Gasbürette (mm^2)
h	=	Höhendifferenz des Quecksilbers (mm)
p_1	=	Atmosphärendruck (Torr)
p_o	=	760 (Torr)
T_1	=	Raumtemperatur (K)
T_o	=	273,2 (K)
E	=	Einwaage (g)

Zunächst wurden einige Probemessungen mit Benzoesäure durchgeführt, die gute Übereinstimmung mit dem thoeretischen Wert brachten.

4.2. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs durch Deuterium-austausch

Bei diesem Verfahren wird der Wasserstoff oberflächenständiger Hydroxylgruppen mit einem großen Überschuß von schwerem Wasser, D_2O , vollständig gegen Deuterium ausgetauscht. Das überschüssige D_2O wird durch Ausheizen entfernt und die verbliebenen OD-Gruppen mit einer genau bekannten, ebenfalls überschüssigen Menge Wasser zurückgetauscht. Man erhält eine Lösung von HDO in H_2O , deren D-Gehalt der Menge der Hydroxylgruppen auf der Festkörperoberfläche entspricht.

Dieses mit Deuterium angereicherte Wasser kann auf verschiedene Weise zu einem HD/H_2 -Gemisch reduziert werden: In einem Zinkreduktor bei 400°C , mit Calciumhydrid oder mit Diboran. Der Deuteriumgehalt kann massenspektrometrisch quantitativ bestimmt werden.

Eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren findet sich bei GÜNTHER (77), von dem auch die apparative Anordnung für die Reduktion mit Diboran und anschließende Bestimmung mit Hilfe des Gaschromatographen übernommen wurde.

Durchführung:

Der Deuteriumaustausch wurde in flüssiger Phase bei 25°C in unten skizzierter Anordnung durchgeführt.

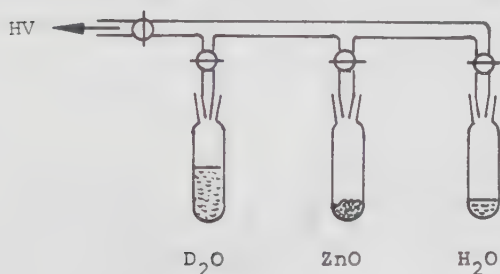


Abb. 48: HD-Austauschapparatur

Die Arbeitsgänge beim HD-Austausch waren dabei wie folgt:

1. Entgasen des ZnO 20 h bei 200°C und 10^{-4} Torr
2. Destillieren von ca. 1,5 ml D_2O auf die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Probe und 24-stündiges Einwirken bei 25°C
3. Erneutes Entgasen (wie unter 1.)
4. Destillieren von 300 mg H_2O auf die Probe (wie 2.)
5. Rückdestillieren des Wassers in den rechten Kolben.

Reduktion mit Diboran:

Das $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$ -Gemisch wurde in einem geschlossenen System (s. Abb. 49) mit BH_3 (Einmolare Lösung in THF, ALDRICH CHEMICAL COMPANY) zur Reaktion gebracht, indem im Vakuum 70 μl des Gemischs auf das mit flüssigem Stickstoff gekühlte $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ destilliert wurde. Beim Erwärmen setzte die Reaktion ein, die innerhalb weniger Minuten quantitativ verlief.

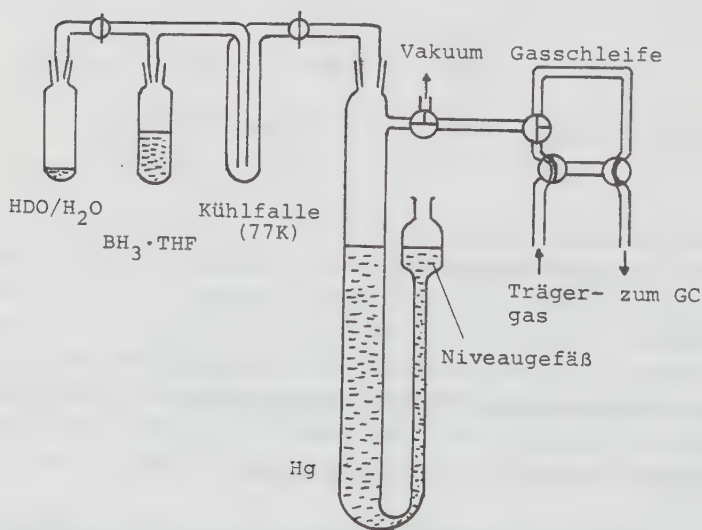


Abb. 49: Apparatur zur Reduktion des $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$

Die Gasschleife wurde durch Heben des Niveaugefäßes gefüllt und die Probe in den Gaschromatographen eingeschleust. Als

Trägergas wurde Wasserstoff verwendet, so daß nur der HD-Anteil des H_2 /HD-Gemisches im Wärmeleitfähigkeitsdetektor ein Signal erzeugte, dessen Höhe der HD-Konzentration praktisch proportional war. Durch eine vorgeschaltete Aktivkohle-Säule sollten eingedrungene Spuren Luft vom HD abgetrennt werden.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs erfolgt nach der Gleichung

$$\text{akt. H } \mu\text{Val/g ZnO} = \frac{2 \cdot a \cdot E_w}{E_s} \cdot 1000$$

a = Molarität von Deuteriumoxid im rückgetauschten Wasser (Aus einer Eichgeraden Peakhöhe gegen bekannte Konzentration D_2O)

E_w = Einwaage des Wassers (g)

E_s = Einwaage der Substanzprobe (g)

5. METHOXYLBESTIMMUNG NACH ZEISEL-VIEBÖCK

Die Bestimmungen wurden nach der in Lit.-Nr. (139) angegebenen Vorschrift durchgeführt.

Zunächst wurden einige Probemessungen mit Vanillin durchgeführt. Die Abweichungen vom theoretischen Wert betrugen zwischen 2 und 5 % (relativer Fehler).

6. STICKSTOFFANALYSEN

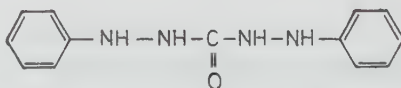
0,25 g des stickstoffhaltigen Zinkoxids wurden in 6 - 7 ml Wasser aufgeschlämmt und 2 - 4 ml konz. H_2SO_4 zugegeben, bis das ZnO sich gelöst hatte. Zur Unterscheidung, in welcher Form der Stickstoff vorliegt, wurden Analysen mit und ohne Zugabe von DEVARDA-Legierung durchgeführt.

Durch die Probenlösungen wurde nach Zugabe von insgesamt 15 ml 30 %-iger NaOH in üblicher Weise Wasserdampf getrieben. In der Vorlage waren 10 ml 0,01 n HCl , die nach beendeter Reaktion mit 0,01 n NaOH zurücktitriert wurden (Kontrastindikator, siehe 69).

7. BESTIMMUNG DER NICHTSTÖCHIOMETRIE DES ZINKOXIDS

In der Literatur sind verschiedene Verfahren beschrieben, die Nichtstöchiometrie von Zinkoxid zu bestimmen. Nach ALLSOPP (140) wird z.B. Zinkoxid im Vakuum in HCl gelöst und der H_2 -Gehalt, der dem Überschuß an Zn_i^{O} entspricht, aus der Druckänderung des Vakuums bestimmt. Ohne größeren apparativen Aufwand durchzuführen ist das Verfahren nach V.J. NORMAN (141).

Die Methode beruht auf der Reduktion von Dichromat durch Zn_i^{O} zu Cr (III); das überschüssige Cr (VI) bildet mit Diphenylcarbazon einen rot gefärbten Komplex und wird spektralphotometrisch bestimmt.



1,5-Diphenylcarbazon

Zuvor wird das Zinnoxid in einer Säuremischung gelöst. Dabei ist jedoch zu beachten, daß andere, auf ZnO adsorbierte oder im ZnO enthaltene oxidierbare Spezies den Wert verfälschen, vor allem, wenn die Menge an Zinküberschuß klein ist. Dabei muß das Ergebnis um den Betrag dieser oxidierbaren Spezies korrigiert werden, und zwar in einer "Bezugslösung", die nur diesen Betrag erfaßt, indem das Dichromat erst nach Auflösung des ZnO zugegeben wird (Zn^{O} wurde vorher unter H_2 -Bildung gelöst). Die "Probelösung" erfaßt die Gesamtmenge reduzierend wirkender Spezies, einschließlich Zn_i^{O} . Der Gehalt an Zinküberschuß ergibt sich aus der Differenz beider Lösungen.

Reagenzien:

- 1 g Zinkoxid-Probe
- 5 ml Säuremischung (165 ml konz. H_2SO_4 p.a., 65 ml o- H_3PO_4 p.a.
d = 1,75 auf 1 l H_2O)
- 5 ml Wasser
- 5 ml 10^{-4} n Kaliumdichromatlösung
- 1 ml Diphenylcarbazid (0,25 %-ige Lösung in Aceton)

Verfahren:

a. Bezugslösung (erfaßt nur "oxidierbare Spezies")

Die Säuremischung und das Wasser wurden vorgelegt und bei 20°C thermostatisiert. Das ZnO wurde eingewogen, sofort zur Säurelösung gegeben und möglichst schnell gelöst. Danach wurde die Dichromatlösung zugegeben und die Mischung im 20 ml Meßkolben bis etwas unter die Marke aufgefüllt. Nach Zugabe der Diphenylcarbazidlösung wurde bis zur Marke aufgefüllt.

b. Probelösung (erfaßt die Gesamtmenge)

Es wurden sowohl die Säuremischung als auch die Standard-Dichromatlösung vorgelegt, auf 20°C abgekühlt und das eingewogene ZnO sofort zugegeben und gelöst. Nach Einfüllen in einen Meßkolben und Auffüllen mit Wasser bis kurz unter die Marke (bei 20°C) wurde die Diphenylcarbazidlösung zugegeben und bis zur Marke aufgefüllt.

c. Leere Lösung (ohne Dichromat)

Das Zinkoxid wurde in der Säuremischung gelöst, in den Meßkolben gefüllt und verdünnt; die Diphenylcarbazidlösung wurde zugegeben und bis zur Marke aufgefüllt.

Die drei Meßkolben wurden zur Temperierung und zur vollständigen Entwicklung der Farbe 10 min bei 20°C in ein Wasserbad gestellt. Photometriert wurde in 2 cm Küvetten bei 520 nm.

Das Aufstellen der Eichgeraden erreicht man durch passende Zusätze von Standard-Dichromatlösungen zu Proben von Zinkoxid, die frei von oxidierbaren Stoffen sind. Jedes p.a. Zinkoxid, das einige Stunden auf 650°C erhitzt wurde, ist für die Eichung geeignet. Mit einer 1 g Probe davon wurde vorgegangen wie in a. "Bezugslösung" beschrieben, lediglich die Menge an $K_2Cr_2O_7$ wurde variiert. Hier wurden von 0,5 bis 6,0 ml steigende Mengen der Standardlösung verwendet (= Eich-Bezugslösung). Außerdem wurde eine leere Lösung (c.) hergestellt. Trägt man die Differenz der optischen Dichten zwischen leerer Lösung und Eich-Bezugslösung gegen das Volumen 0,0001 n Dichromatlösung auf, erhält man die Eichgerade (s. Abb. 50).

Auswertung

Bezeichnet man als

A die Differenz ml $K_2Cr_2O_7$ Bezugslösung - Leere Lösung und als

B die Differenz ml $K_2Cr_2O_7$ Probelösung - Leere Lösung, dann ist

(A - B) ml das Volumen an 10^{-4} n Dichromatlösung, das vom Zinküberschuß in einem g ZnO reduziert wird.

Es ist dann der

Zinküberschuß in ppm = $(A - B) \frac{65,4}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} \cdot 10^6$
oder

$$Zn_1^O = 3,27 (A - B) \text{ ppm}$$

1 ppm Zinküberschuß entspricht dabei 15,3 n Mol Zn/g ZnO.

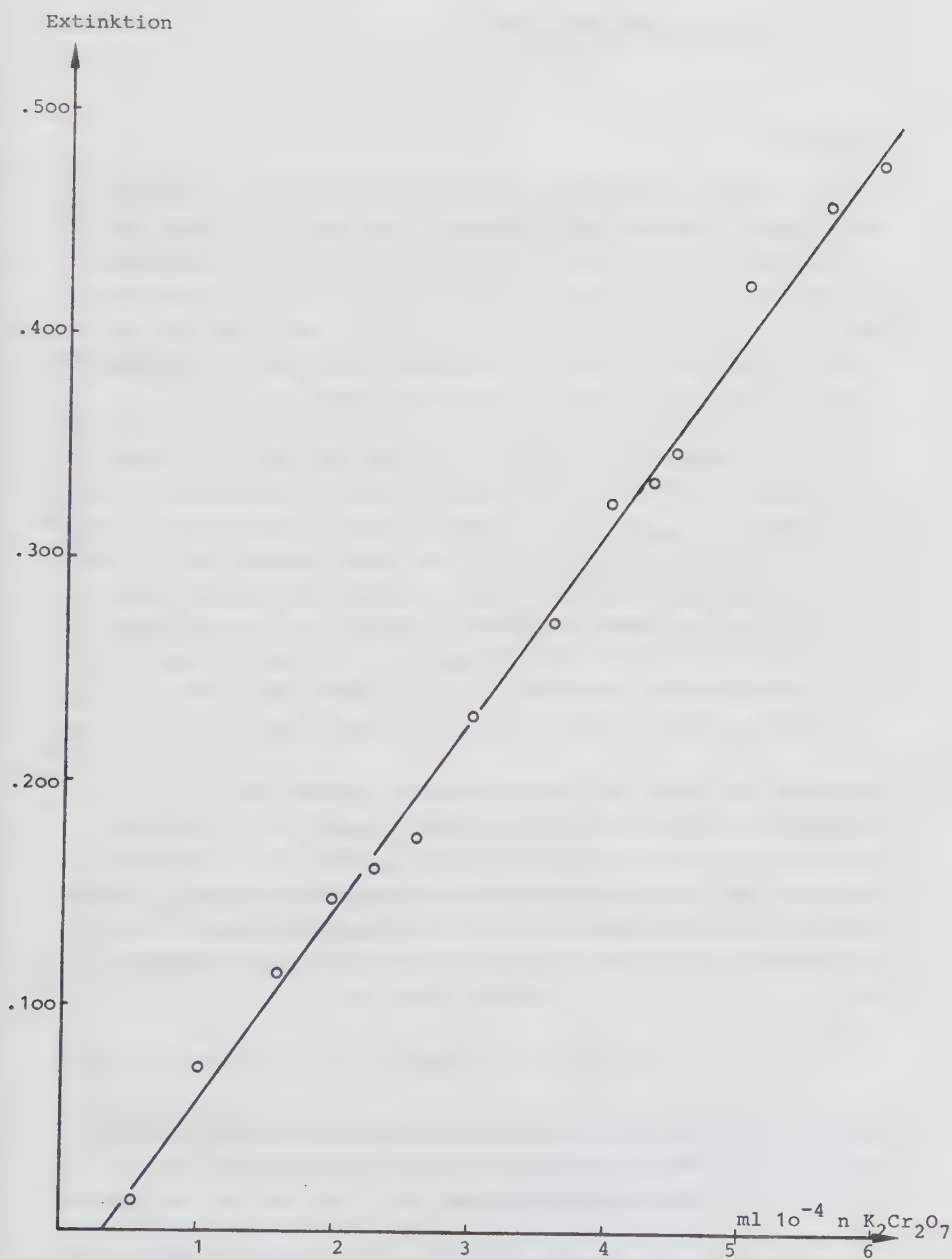


Abb. 50 Eichgerade für nichtstöch. ZnO (NORMAN) 20°C/2 cm Küvette/520 nm
Extinktion gegen Dichromat

Grundlagen

Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz lassen sich Atome und Moleküle mit ungepaarten Elektronen auf physikalischem Weg gut nachweisen und untersuchen. Befindet sich ein paramagnetisches Atom oder Molekül in einem äußeren Magnetfeld H , so sind nur wenige Orientierungen des Elektronenspins zur Feldrichtung möglich. Sie unterscheiden sich durch ihre potentiellen Energien, für die folgende Gleichung gilt:

$$E = - g m_j \gamma_B H$$

H = äußeres Magnetfeld

m_j = magnetische Quantenzahl

γ_B = BOHRsches Magneton (Atomare Einheit des magnetischen Momentes)

g = Proportionalitätsfaktor (gyromagnetischer Faktor)

Übergänge zwischen den Energieniveaus können durch elektromagnetische Strahlung induziert werden, wenn ein Strahlungsfeld geeigneter Frequenz mit seinem magnetischen Feldvektor senkrecht zum statischen Magnetfeld H steht. Aufgrund quantenmechanischer Überlegungen sind nur solche Übergänge erlaubt, für die $\Delta m_j = \pm 1$ ist. Es gilt dann für die Energiedifferenz dE :

$$dE = g \gamma_B H$$

Dies ist die Energie, die die paramagnetische Probe im Resonanzfall aus dem Strahlungsfeld absorbiert. Da aber auch $dE = h \nu$ ist, läßt sich schreiben:

$$h \nu = g \gamma_B H$$

oder

$$g = \frac{h \nu}{\gamma_B H}$$

Die Lage der Absorptionsbanden lässt sich durch ihren g-Faktor sehr gut charakterisieren, da sowohl ν als auch H gemessen werden können und $\frac{h}{\gamma_B}$ eine Naturkonstante ist.

Durchführung und Auswertung

Die Spektren wurden an einem Spektrometer der Fa. VARIAN (Bezeichnung E 3) aufgenommen. Da es keine Einrichtung zur Messung der Mikrowellenfrequenz besitzt, wurde als Eichpeak das Signal des unbehandelten Zinkoxids bei RT mit $g = 1,9561$ (97) gewählt. Aus diesem wurde der Peak des Dewar-Gefäßes berechnet, der dann als Eichpeak für alle anderen Messungen diente. Die Messungen im Vakuum wurden in einem ESR-Röhrchen durchgeführt, das mit Quarzschliff und Hahn versehen war.

Zur Berechnung der g-Werte diente folgende Näherungsformel (nach (142)):

$$g = g_{\text{Eich}} (1 - \Delta H/H)$$

wobei g_{Eich} = g-Wert des Eichsignals
H = Magnetfeld des Eichsignals (Gauss)
 ΔH = Differenz des Magnetfeldes vom Eichsignal zum Meßsignal (Gauss)

Für das Dewarsignal erreichen sich die Werte:

$$g_D = 1,998, \quad H_D = 3229 \text{ (G)}.$$

Geschätzter Fehler für alle g-Werte: $\pm 0,002$.

Die Spektren des roten Zinkoxids wurden an einem Gerät der Fa. JEOL (Tokio) mit der Bezeichnung IES - PE - 3X aufgenommen.

Einige Adsorptionsreaktionen an feinteiligen Titandioxid- und Zinkoxid-Präparaten waren Gegenstand dieser Arbeit.

Während die Eigenschaften der Hydroxylgruppen an der Oberfläche des verwendeten Titandioxids (Anatas P 25) bereits in einigen Arbeiten beschrieben sind, wurden das hauptsächlich verwendete Zinkoxid (New Jersey Zinc Co.) und ein selbst dargestelltes Zinkoxid aus Zinkcarbonat charakterisiert durch die Bestimmung der spezifischen Oberflächen, Elektronenmikroskopaufnahmen und chemische Reaktionen der oberflächenständigen Hydroxylgruppen (Kap. C. 1.). Messungen des aktiven Wasserstoffs nach ZEREWITINOW und durch HD-Austausch zeigten, daß die Oberfläche des ZnO (NJ) vollständig, die des ZnO aus ZnCO_3 zu ca. 50 % hydroxyliert ist. Der thermische Abbau der Hydroxylgruppen begann erst bei Temperaturen über 200°C . Durch Reaktion des ZnO (NJ) mit gasförmigem Acetanhydrid und Essigester wurden ca. 60 % der Hydroxylgruppen acetyliert, der Umsatz bei der Veresterung mit Methanol war äußerst gering (ca. 7 % der OH-Gruppen). Die Oberfläche des ZnO (NJ) hat schwach basischen Charakter (IEP bei pH = 9,8).

An Titandioxid wurde ein Verfahren untersucht, die Oberfläche über die Gasphase durch Reaktion mit Phosphoroxychlorid und dessen anschließender Hydrolyse mit Phosphat-Ionen zu belegen (Kap. B. 1.). Es wurden ca. die Hälfte der Hydroxylgruppen ausgetauscht ($220 \mu\text{Mol/g}$), der in den stark sauren Bereich verschobene isoelektrische Punkt (bei pH = 2,4) deutet auf den Austausch der basischen Gruppen. Das Phosphoroxychlorid wird dabei wahrscheinlich sowohl über den Sauerstoff als auch über das Chlorid gebunden.

Wesentlich komplexer als bei der Adsorption von Phosphat sind die Verhältnisse bei der Adsorption von Vanadat (V) aus wässri-

gen Lösungen (Kap. B. 2.1.). Entsprechend einer Vielfalt von Protonierungs- und Kondensationsgleichgewichten zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Adsorption vom pH-Wert, von der Konzentration und von der Adsorptionszeit. Es wurde für verschiedene Konzentrationen ein pH-abhängiger, typischer Kurvenverlauf gefunden. Die Ergebnisse lassen darauf schließen, daß bei pH-Werten von 6 - 7 nach der rasch (innerhalb von ca. 15 min) verlaufenden Adsorption eines Monovanadats H_2VO_4^- bei längerer Adsorptionszeit oder höheren Konzentrationen eine Kondensation auf der Oberfläche einsetzt.

Die Adsorption von Vanadat (V) über die Gasphase wurde analog zur Phosphat-Adsorption mit VOCl_3 und H_2O durchgeführt (Kap. B. 2.2.). Auch hier werden die basischen Hydroxylgruppen ausgetauscht, der isoelektrische Punkt der vanadatbelegten Probe war von $\text{pH} = 6,6$ nach $\text{pH} = 2,7$ verschoben. Photoelektronenspektren deuteten darauf hin, daß zwei verschieden stark adsorbierte Molekel beim Erhitzen auf 200°C im Vakuum zu Vanadium (IV) reduziert wurden. Die vanadatbelegten Proben zeigten gegenüber unbehandeltem TiO_2 eine verringerte photochemische Aktivität bei der Oxidation von Methanol.

Einige Eigenschaften von wasserstoffperoxidbelegten Titandioxidproben sind in Kap. B. 3. beschrieben. Bei der thermischen Zersetzung des $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ wurde nur eine geringe Menge molekularer Sauerstoff abgegeben, die Sauerstoffabspaltung war bei 250°C beendet. Das thermisch zersetzte Produkt zeigte reduzierende Eigenschaften. In wäßriger Suspension wurde H_2O_2 nur unvollständig und sehr langsam desorbiert, das $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ zeigte eine pH-abhängige Gelbfärbung (Entfärbung im Alkalischen), in Phosphorsäure wurden Peroxotitanylionen abgelöst.

Sauerstoff wird an TiO_2 in nachweisbarem Umfang nur unter UV-Belichtung (als O_2^-) gebunden, dagegen nicht an der unbelichteten Titandioxydoberfläche (Kap. B. 4.). Die über die Druckänderung verfolgte Adsorption hing in ihrem Ausmaß stark von der Vorbehandlung der Probe ab. Eine Verringerung der Adsorp-

tion an vorbelegten und bei höheren Temperaturen entgasten Proben zeigte die Bedeutung der Hydroxylgruppen.

Die Reoxidation von reduziertem "blauen TiO_2 " zeigte eine starke Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck, die zusätzliche Anwesenheit von Wasserdampf hatte keinen Einfluß.

Übereinstimmend mit den Adsorptionsexperimenten wurde nach der bei Raumtemperatur und ohne UV-Licht durchgeführten Sauerstoffbehandlung von entgastem oder phosphatbelegtem TiO_2 keine thermische Desorption von Sauerstoff beobachtet. Bei höheren Temperaturen sauerstoffbehandelte und im O_2 -Strom abgekühlte Proben spalteten beim Wiederaufheizen geringe Mengen Sauerstoff ab.

Die UV-Belichtung einer methanolischen Suspension von TiO_2 führte nach Eindunsten unter Sauerstoff nicht zur Ausbildung einer oxidierenden Oberflächen-Spezies, bei thermischer Zersetzung der Proben wurde vor allem Methan und Kohlenmonoxid desorbiert.

Nachweise, daß bei der Ozon-Behandlung von Titandioxid geringe Mengen O_3 chemisorbiert werden, gelangen auf chemischem Wege (Kap. B. 5.). Ethanol, Aceton und Jodid wurden durch TiO_2/O_3 oxidiert. Die oxidative Spaltung der olefinischen Doppelbindung des Butens durch ozonisiertes TiO_2 kann durch das charakteristische Reaktionsschema der Ozonolyse erklärt werden.

Auf einfache Alkene (Ethen) übt die UV-belichtete Titandioxidoberfläche reduzierende Wirkung aus; massenspektrometrisch konnte die Bildung von Methan nachgewiesen werden (Kap. B. 6.). Mit dem entsprechenden Alkan (Ethan) fand kein meßbarer Umsatz statt.

Die Adsorptionsversuche mit Ozon wurden auf Zinkoxid ausgedehnt (Kap. C. 2.), auch hier bewirkte die Ozonisierung bei

100°C eine Reinigung der Oberfläche von kohlenstoffhaltigen Kontaminierungen. Dagegen wurde Chemisorption an der unbelichteten Oberfläche nur bei einem rot gefärbten ZnO-Präparat (s.u.) beobachtet.

Wasserstoffperoxid wurde an Zinkoxid ebenfalls nicht adsorbiert, bei größeren Konzentrationen entstand Zinkperoxid (Kap. C. 3.). Dieses bildete bei der thermischen Zersetzung ein gelb gefärbtes Zinkoxid. Bestimmungen der Nichtstöchiometrie sowie ESR-spektroskopische Untersuchungen wiesen auf überschüssiges, interstitiell gelöstes Zink als Ursache der Gelbfärbung dieses Zinkoxids hin.

Dagegen besitzt ein rot gefärbtes Zinkoxid, das beim Erhitzen mit stickstoffhaltigen Salzen entsteht, weder eine erhöhte Nichtstöchiometrie noch paramagnetische Zentren (Kap. C. 4.). Das Auftreten der Rotfärbung ist vielmehr an die Anwesenheit von Stickstoff im Gitter gebunden. Infrarotspektren des roten Zinkoxids deuteten auf Cyanid und/oder Cyanat, bei der thermischen Zersetzung werden geringe Mengen HCN abgespalten, das anschließend entfärbte Produkt enthielt weder Stickstoff noch zeigte es die für rotes ZnO typischen Infrarotbanden.

LITERATURVERZEICHNIS:

- (1) ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Band 13, S. 760, Urban & Schwarzenberg, München - Berlin (1962)
- (2) P.T. JOSEPH, P.M. MATHEW, Chem. Comm. 1969, 374
- (3) H.P. BOEHM, M. HERRMANN, Z. anorg. allg. Chemie 352, 156 (1967)
- (4) M. HERRMANN, H.P. BOEHM, Z. anorg. allg. Chemie 368, 73 (1969)
- (5) R. FLAIG-BAUMANN, M. HERRMANN, H.P. BOEHM, Z. anorg. allg. Chemie 372, 296 (1970)
- (6) T.J. GRAY, C.C. MCCAIN, N.G. MASSE, J. Phys. Chem. 63, 472 (1959)
- (7) T.S. HURLEN, Acta Chem. Skand. 18, 365 (1964)
- (8) K.S. FØRLAND, Acta Chem. Skand. 18, 1267 (1964)
- (9) D.C. CRONMEYER, M.A. GILLES, Phys. Rev. 82, 975 (1951)
- (10) D.C. CRONMEYER, Phys. Rev. 87, 876 (1952)
- (11) G. KORTUM, G. HERZOG, Z.f. analyt. Chemie 190, 239 (1962)
- (12) E.E. KOHNKE, J. Phys. Chem. Solids 23, 1557 (1962)
- (13) A.G. VONJIDIS, W.C. CLARK, Nature 198, 278 (1963)
- (14) H.P. BOEHM, Kolloid-Z. und Z. für Polymere 227, 17 (1968)
- (15) R.J. KOKES, A.L. DENT, Adv. Catalysis 22, 1 (1972)
- (16) L. PAULING, J. Am. Chem. Soc. 49, 788 (1927)
- (17) G.A. PARKS, Chem. Rev. 65, 177 (1965)
- (18) H. von BAUMBACH, C. WAGNER, Z. phys. Chem. B 22, 199 (1933)
- (19) N.B. HANNAY, Semiconductors, Reinhold Publishing Corpor. S. 52, New York (1959)
- (20) C.K. COOGAN, A.L.G. REES, J. Chem. Phys. 20, 1650 (1952)
- (21) V. KOHLSCHÜTTER, A. d'ALMENDRA, Chem. Ber. 54, 1961 (1921)

- (22) N. NIKITIN, W. JURJEW, Z. anorg. allg. Chemie 171, 281 (1928)
- (23) S. KLOSKY, L.P.L. WOO, J. Phys. Chem. 32, 1387 (1928)
- (24) C. RENZ, Helv. Chim. Acta 4, 961 (1921)
- (25) H. KNOLL, Naturwiss. 45, 262 (1958) und
H. KNOLL, U. KÜHNHOLD, Angew. Chem. 79, 998 (1967)
- (26) P.F. CORNAZ, J.H.C. van HOOFF, F.J. PLUIJM, G.C.A. SCHUIT,
Disc. Faraday Soc. 41, 290 (1966)
- (27) U. KALUZA, H.P. BOEHM, J. Catal. 22, 347 (1971)
- (28) J. PETIT, R. POISSON, Compt. Rend. 240, 312 (1955)
- (29) U. KALUZA, Diss., Heidelberg (1969)
- (30) C. NACCACHE, P. MERIAUDEAU, M. CHE, A.J. TENCH, Trans.
Far. Soc. 67, 506 (1971)
- (31) R.D. IYENGAR, V.V. SUBBA RAO, A.C. ZETTMAYER, Surf.
Sci. 13, 251 (1969)
- (32) M. FORMENTI, H. COURBON, F. JUILLET, A. LISSATOCHENKO,
J.R. MARTIN, P. MERIAUDEAU, S.J. TEICHNER, J. Vac. Sci.
Technol. 9, 947 (1972)
- (33) Y.L. SANDLER, J. Phys. Chem. 58, 54 (1954)
- (34) J. STEINLE, Diplomarbeit Univ. München (1972)
- (35) H.G. VÖLZ, G. KÄMPF, G.H. FITZKY, Farbe und Lack 78,
1037 (1972)
- (36) H.G. VÖLZ, G. KÄMPF, A. KLAEREN, Farbe und Lack 82,
805 (1976)
- (37) E. BAUR, C. NEUWEILER, Helv. chim. Acta 10, 901 (1927)
- (38) J.G. CALVERT, K. THEURER, G.T. RANKIN, W.M. MACNEVIN,
J. Am. Chem. Soc. 76, 2575 (1954)
- (39) S.P. PAPPAS, R.N. FISCHER, J. Paint. Techn. 46, 65
(1974)
- (40) T. KWAN, Y. FUJITA, Bull. chem. Soc. Japan 31, 379
(1958)
- (41) A.N. TEREININ, J.P. SOLONITZIN, Disc. Faraday Soc. 28,
28 (1959)
- (42) F. ROMERO-ROSSI, F.S. STONE, Vortrag Nr. 72 Congrès
Int. de Catalyse, Paris 1960

- (43) D.R. KENNEDY, M. RITCHIE, J. MACKENZIE, Trans. Far. Soc. 54, 119 (1958)
J.S. McLINTOCK, M. RITCHIE, Trans. Far. Soc. 61, 1007 (1965)
- (44) G. MUNUERA, F. GONZALEZ, Rev. Chim. Miner. 4, 207 (1967),
G. MUNUERA, F. GONZALEZ, An. Chim. 1968, 64 (1), 15
- (45) V.L. RAPOPORT, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 153, 871 (1963)
siehe Chem. Abstr. 60, 7489 (1964)
- (46) W. DOERFFLER, K. HAUFFE, J. Catalysis 3, 156 (1964)
- (47) A.H. BOONSTRA, C.A.H.A. MUTSAERS, J. Phys. Chem. 79, 1694 (1975)
- (48) M. HUGHES, FATIPEC Congr. 10, 67 (1970)
- (49) H. CHON, J. PAJARES, J. Catalysis 14, 257 (1969)
- (50) H. KIESS, T. FREUND, J. Phys. Chem. 77, 556 (1973)
- (51) N.B. WONG, J.H. LUNSFORD, J. Chem. Phys. 56, 2664 (1972)
- (52) P. MERIAUDEAU, J.C. VEDRINE, Far. Trans. 72, 472 (1976)
- (53) J. CUNNINGHAM, J.J. KELLY, A.L. PENNY, J. Phys. Chem. 74, 1992 (1970)
- (54) K.I. TANAKA, G. BLYHOLDER, J. Phys. Chem. 75, 1037 (1971)
- (55) Y. ONISHI, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 922 (1972)
- (56) Z. DZEWENTSKI, Zhur. Fiz. Kim. 40, 2309 (1966)
(siehe Chem. Abstr. 66, 14303 (1967))
- (57) K.J. TANAKA, G. BLYHOLDER, Chem. Comm. 1970, 1130
- (58) Y. AMENOMIA, J.H.B. CHENIER, R.C. CVETANOVIĆ, J. Catal. 9, 28 (1967)
- (59) F. BOZON-VERDURAZ, G. PANNETIER, Bull. Soc. Chim. France 1970, 3856
- (60) S.V. GESEI, E.V. ROZHKOVA, Y.B. GOROKHOVATSKY, J. Catal. 28, 941 (1973)
- (61) K. AIKA, J.H. LUNSFORD, J. Phys. Chem. 81, 1393 (1977)
- (62) K. AIKA, J.H. LUNSFORD, J. Phys. Chem. 82, 1794 (1978)
- (63) M. FORMENTI, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU, S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. France 1972, 69
- (64) M. DJEGHRI, M. FORMENTI, F. JUILLET, S.J. TEICHNER, Discuss. Faraday Soc. 58, 185 (1974)

- (65) A.H. BOONSTRA, C.A.H.A. MUTSAERS, J. Phys. Chem. 79, 2025 (1975)
- (66) G.N. SCHRAUZER, T.D. GUTH, J. Am. Chem. Soc. 99, 7189 (1977)
- (67) E.H. RIESENFELD, G.M. SCHWAB, Ber. 55, 2088 (1922)
- (68) F. MYLIUS, O. FROMM, Z. anorg. Chem. 9, 155 (1895)
- (69) H. LUX, Praktikum der quant. anorg. Analyse, J.F. Bergmann Verlag, München (1963)
- (70) R.D. BELL, E.A. DOISY, J. Biol. Chem. 44, 55 (1920)
- (71) P.S. CHEN, T.Y. TORIBARA, H. WARNER, Anal. Chem. 28, 86 (1956)
- (72) B.N. AMES, D.T. DUBIN, J. Biol. Chem. 235, 769 (1960)
- (73) M.L. HUGGINS, J. Am. Chem. Soc. 75, 4126 (1953)
- (74) J.R. van WAZER, J. Am. Chem. Soc. 78, 5709 (1956)
- (75) J.C. SHELDON, S.Y. TYREE, J. Am. Chem. Soc. 80, 4775 (1958)
- (76) J. STEINLE, Diss. Univ. München (1974)
- (77) G. GÜNTHER, Diplomarbeit, Univ. München (1977)
- (78) L.L. van REIJEN, P. COSSEE, Disc. Faraday Soc. 41, 277 (1966)
- (79) D. KYRIACOU, Surface Sci. 8, 370 (1967)
- (80) L. NEWMAN, W. LAFLEUR, F. BROUSAIDES, A. ROSS, J. Am. Chem. Soc. 80, 4491 (1958)
- (81) K. SCHILLER, E. THILO, Z. anorg. Chem. 310, 261 (1961)
- (82) GMELINS Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Band 48 B Vanadium, Verlag Chemie, Weinheim (1967)
- (83) G. SCHWARZENBACH, Pure Appl. Chem. 5, 377 (1962)
- (84) C.M. BAES, R.E. MESMER, The Hydrolysis of Cations, S. 209, Wiley & Sons New York (1976)
- (85) JANDER/BLASIUS, Einführung in das anorg.-chem. Praktikum, S. 337, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1971)
- (86) A. MORETTE, Nouveau Traité de Chimie Minérale, T. 12, S. 237 ed. P. Pascal, Masson, Paris (1958)
- (87) J. FRIES, H. GETROST, Organische Reagenzien für die Spurenanalyse, S. 380, E. Merck, Darmstadt (1975)

- (88) K. SIEGBAHN, K. EDVARDSON, Nucl. Phys. 1, 137 (1959)
- (89) E. SOKOLOWSKI, C. NORDLING, K. SIEGBAHN, Phys. Rev. 110, 776 (1958)
- (90) C. NORDLING, Angew. Chemie 84, 150 (1972)
- (91) K.H. STADLER, Diplomarbeit Univ. München (1978)
- (92) E. BREMANIS, Anal. Chemie 130, 44 (1949/50)
- (93) H. GERISCHER, H. RÖSLER, Chem. Ing. Techn. 42, 176 (1970)
- (94) W.P. GOMES, Surface Science 13, 201 (1969)
- (95) D. DÜNNWALD, Diplomarbeit Univ. München (1978)
- (96) M.G. EVANS, N. URI, Trans. Farad. Soc. 45, 224 (1949)
- (97) B. BÄSS, Diplomarbeit Univ. München (1974)
- (98) ULLMANNs Enzyklopädie der techn. Chemie, Bd. 13, S. 197, 3. Aufl., Urban & Schwarzenberg, München-Berlin (1962)
- (99) A.H. BOONSTRA, C.A.H.A. MUTSAERS, J. Phys. Chem. 79, 1940 (1975)
- (100) W.D. TREADWELL, O.T. LIEN, Helv. Chim. Acta 14, 437 (1931)
- (101) A. CORNU, R. MASSOT, Compilation of mass spectral data, Heyden, London (1975)
- (102) W.C. CLARK, A.G. VONJIDIS, Can. J. Phys. 46, 1775 (1968) siehe Chem. Abstr. 69, 72048 (1968)
- (103) A.J. TENCH, T. LAWSON, Chem. Phys. Letters 7, 459 (1970)
- (104) R. LIVINGSTON, H. ZELDES, J. Chem. Phys. 44, 1245 (1966)
- (105) G. CZAPSKI, J. Phys. Chem. 75, 2957 (1971)
- (106) R. MÜLLER, Diplomarbeit Univ. München (1975)
- (107) L. LONG jr., Chem. Rev. 27, 437 (1940)
- (108) E. KNAPPE, D. PETERI, J. ROHDEWALD, Z. analyt. Chemie 199, 274 (1964)
- (109) G.A. BYRNE, J. Chromatography 20, 528 (1956)
- (110) J.L. EDGAR, F.A. PANETH, J. Chem. Soc. 1941, 511
- (111) RÖMPPs Chemie Lexikon, S. 2480, "Ozonisierung", 7. Aufl., Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart (1974)

- (112) GMELINS Handbuch der anorg. Chemie, 8. Aufl., Band 32, Zn S. 774 f. (1956)
- (113) J.H. TAYLOR, C.H. AMBERG, Can. J. Chem. 39, 535 (1961)
- (114) R. SCHOLDER, G. HENDRICH, Z. anorg. Ch. 241, 76 (1939)
- (115) J.S. TOAL, Pharm. J. 151, 52 (1943)
- (116) T. MORIMOTO, K. MORISHIGE, Bull. Soc. Chem. Japan 47, 92 (1974)
- (117) R.D. IYENGAR, V.V. SUBBA RAO, A.C. ZETTLEMOYER, Surf. Sci. 13, 215 (1969)
- (118) A. KUTZELNIGG, Z. anorg. Chemie 208, 23 (1923) u. 221, 46 (1934)
- (119) W.F. EHRET, A. GREENSTONE, J. Am. Chem. Soc. 65, 972 (1943)
- (120) S. LARACH, J. TURKEVICH, J. Phys. Chem. Solids 29, 1519 (1968)
- (121) H. BERG, Z. anorg. Chemie 209, 328 (1932)
- (122) V.J. NORMAN, Austr. J. Chem. 28, 229 (1975)
- (123) V.J. NORMAN, Austr. J. Chem. 29, 1099 (1976)
- (124) D. HOEFFGEN, K. HAUFFE, Phys. Status Solidi A 3, 185 (1970)
- (125) K. HAUFFE, A.L. VIERK, Z. phys. Chem. 196, 160 (1950)
- (126) L.J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution 2. Aufl., Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1966) und H. SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag (1966)
- (127) A. NERGARARIAN, M.C. MARKHAM, J. Phys. Chem. 67, 2679 (1963)
- (128) G. BEWER, Diss. Univ. München (1975)
- (129) K. HAUFFE, S.R. MORRISON, Adsorption, S. 159, De Gruyter, Berlin - New York (1974)
- (130) E.S. FREEMAN, B. CARROLL, J. Phys. Chem. 62, 394 (1958)
- (131) G. HELLWIG, Farbe und Lack 82, 582 (1976)
- (132) G. TREMBLAY, F.J. VASTOLA, P.L. WALKER jr., Carbon 16, 35 (1978)
- (133) S.Y. ELOVICH, G.M. ZHABROVA, Zhur. Fiz. Khim 13, 1761 (1939)

- (134) P.A. REDHEAD, Trans. Faraday Soc. 57, 641 (1961)
- (135) R.J. CVETANOVIC, Y. AMENOMIYA, Adv. Catalysis 17, 103 (1967)
- (136) R. HAUL, G. DÜMBGEN, Chem. Ing. Techn. 32, 586 (1960),
und Chem. Ing. Techn. 35, 586 (1963)
- (137) R. HOLM, Angew. Chem. 83, 632 (1971)
- (138) R. SAPPOK, Diss. Heidelberg (1966)
- (139) ORGANIKUM, 5. Auflage, VEB Verlag der Wissenschaften,
Berlin (1965), S. 234
- (140) H.J. ALLSOPP, The Analyst, 82, 474 (1957)
- (141) V.J. NORMAN, The Analyst, 89, 261 (1964)
- (142) P.B. AYSCOUGH, Electron Spin Resonance in Chemistry,
Methuen & Co., London (1967)

LEBENS LAUF

27. Mai 1947	geboren als Sohn des Dental-Kaufmanns Rudolf Bäss und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Magdowski
1953 - 1957	Volksschule in Hechendorf, Kreis Starnberg
1957 - 1966	Max-Planck-Gymnasium München-Pasing
1966 - 1973	Studium der Chemie an der Universität München
Okt. 1969	Diplomchemiker-Vorprüfung
Juli 1972	Diplomchemiker-Hauptprüfung
ab Okt. 1972	Wissenschaftliche Hilfskraft
ab Nov. 1973	Verwalter einer wissenschaftlichen Assi- stentenstelle

